



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2018년01월23일  
 (11) 등록번호 10-1821236  
 (24) 등록일자 2018년01월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 G03F 7/027 (2006.01) G02B 5/20 (2006.01)  
 G03F 7/028 (2006.01) G03F 7/029 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2011-0085717  
 (22) 출원일자 2011년08월26일  
 심사청구일자 2016년08월05일  
 (65) 공개번호 10-2012-0031874  
 (43) 공개일자 2012년04월04일  
 (30) 우선권주장  
 JP-P-2010-215723 2010년09월27일 일본(JP)  
 JP-P-2011-011898 2011년01월24일 일본(JP)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 JP2010044273 A\*  
 JP2008083416 A\*  
 JP2010085758 A\*  
 KR1020100021366 A  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
 후지필름 가부시킴가이샤  
 일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2초메 26방 30고  
 (72) 발명자  
 칸나 신이치  
 일본 시즈오카현 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000 후지필름 가부시킴가이샤 나이  
 오오타 카즈야  
 일본 시즈오카현 하이바라군 요시다쵸 카와시리 4000 후지필름 가부시킴가이샤 나이  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 하영옥

전체 청구항 수 : 총 13 항

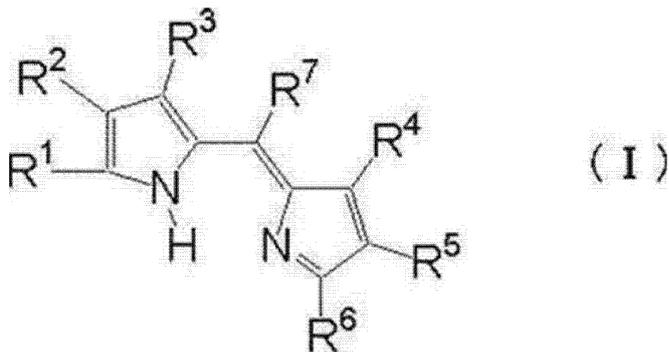
심사관 : 이흥재

(54) 발명의 명칭 **착색 경화성 조성물, 컬러필터의 제조방법, 컬러필터, 고체촬상소자, 및 액정표시장치**

**(57) 요약**

(과제) 패턴 형성에 있어서의 현상 시간의 의존성이 작고, 내광성이 높은 착색 경화막을 형성할 수 있는 착색 경화성 조성물을 제공하는 것.

(해결 수단) (A-1) 하기 일반식(I)으로 표시되는 화합물과 금속원자 또는 금속 화합물을 포함하는 착체, (A-2) 프탈로시아닌계 안료, (B) 분산제, (C) 특정 구조를 갖는 중합성 화합물, (D) 광중합개시제, 및 (E) 유기용제를 적어도 포함하는 착색 경화성 조성물.



[일반식(I) 중, R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>은 각각 독립적으로 수소원자 또는 치환기를 나타낸다. R<sup>7</sup>은 수소원자, 할로젠원자, 알킬기, 아릴기 또는 헤테로환기를 나타낸다. 단, R<sup>1</sup>과 R<sup>6</sup>이 서로 결합해서 환을 형성하는 경우는 없다]

(72) 발명자

**후지에 요시히코**

일본 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리  
4000 후지필름 가부시키키가이샤 나이

**이토 준이치**

일본 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리  
4000 후지필름 가부시키키가이샤 나이

**무라카미 요우스케**

일본 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리  
4000 후지필름 가부시키키가이샤 나이

**스즈키 시게카즈**

일본 시즈오카켄 하이바라군 요시다쵸 카와시리  
4000 후지필름 가부시키키가이샤 나이

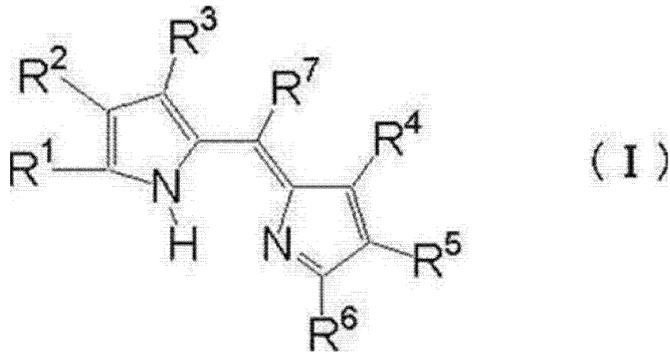
---

명세서

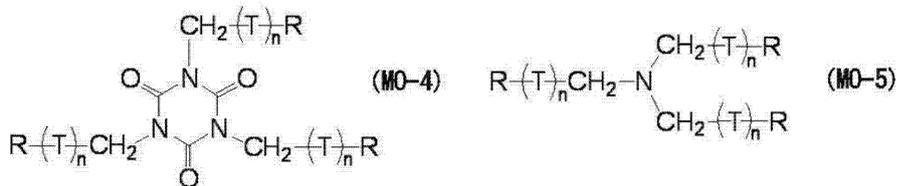
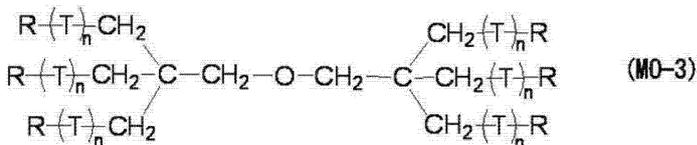
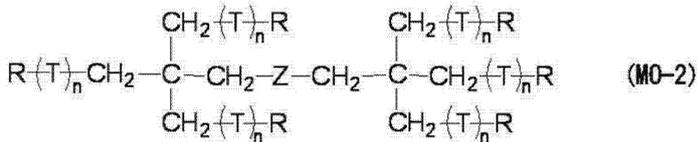
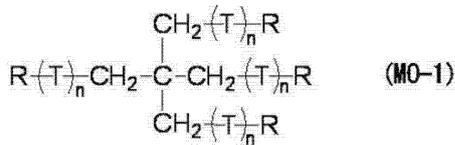
청구범위

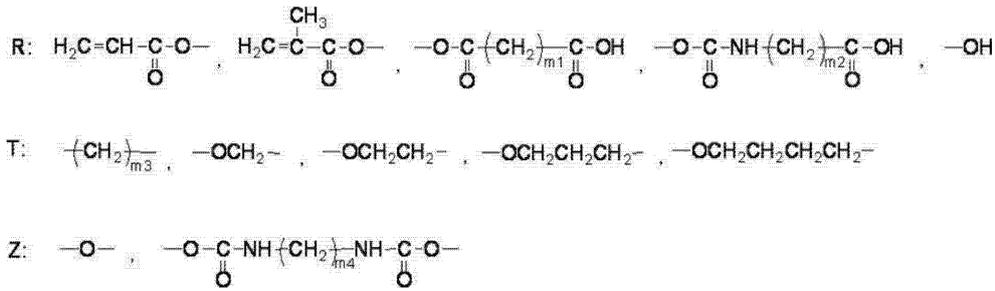
청구항 1

(A-1) 하기 일반식(I)으로 표시되는 화합물과 금속원자 또는 금속 화합물을 포함하는 착체, (A-2) C.I. 피그먼트 블루 15, C.I. 피그먼트 블루 15:3 및 C.I. 피그먼트 블루 15:6으로부터 선택되는 프탈로시아닌계 안료, (B) 분산제, (C) 하기 일반식(MO-1)~(MO-5)으로 표시되는 중합성 화합물에서 선택된 1종 이상의 화합물, (D) 광중합개시제, 및 (E) 유기용제를 적어도 포함하는 것을 특징으로 하는 착색 경화성 조성물.



[일반식(I) 중, R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>은 각각 독립적으로 수소원자 또는 치환기를 나타낸다. R<sup>7</sup>은 수소원자, 할로겐원자, 알킬기, 아릴기 또는 헤테로환기를 나타낸다. 단, R<sup>1</sup>과 R<sup>6</sup>이 서로 결합해서 환을 형성하는 경우는 없다]





[일반식(MO-1)~(MO-5)에 있어서, n은 0~14의 정수이며, m1~m4는 1~8의 정수이다. 동일 분자 내에 복수 존재하는 R 및 T는 각각 같거나 달라도 좋다.

일반식(MO-1)~(MO-5)으로 표시되는 중합성 화합물의 각각에 있어서 복수 존재하는 R 중의 1개 이상은 -OC(=O)CH=CH<sub>2</sub> 또는 -OC(=O)C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>를 나타낸다. 일반식(MO-2)에 있어서, Z가 -O-일 경우에는 n이 1 이상이거나 또는 R이 -OC(=O)CH=CH<sub>2</sub> 이외의 기이다]

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,

상기 (C) 중합성 화합물은 상기 일반식(MO-2)으로 표시되는 화합물이며, 또한 상기 일반식(MO-2) 중에 존재하는 하나 이상의 R은 하기에 나타내는 어느 하나의 기인 것을 특징으로 하는 착색 경화성 조성물.



[상기 기에 있어서, m1 및 m2는 각각 1~8의 정수이다]

**청구항 3**

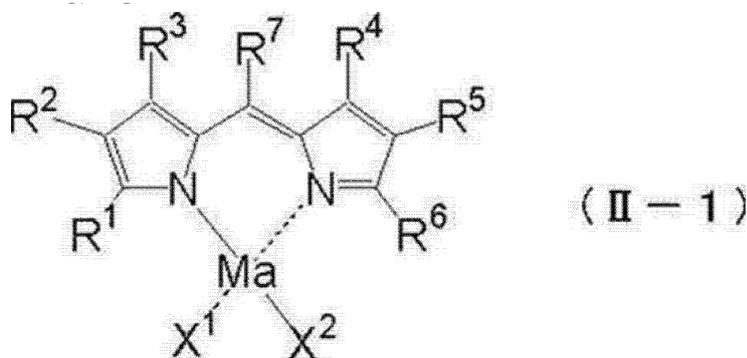
제 1 항에 있어서,

상기 (D) 광중합개시제는 옥심계 화합물인 것을 특징으로 하는 착색 경화성 조성물.

**청구항 4**

제 1 항에 있어서,

상기 (A-1) 일반식(I)으로 표시되는 화합물과 금속원자 또는 금속 화합물을 포함하는 착체는 하기 일반식(II-1)으로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 착색 경화성 조성물.



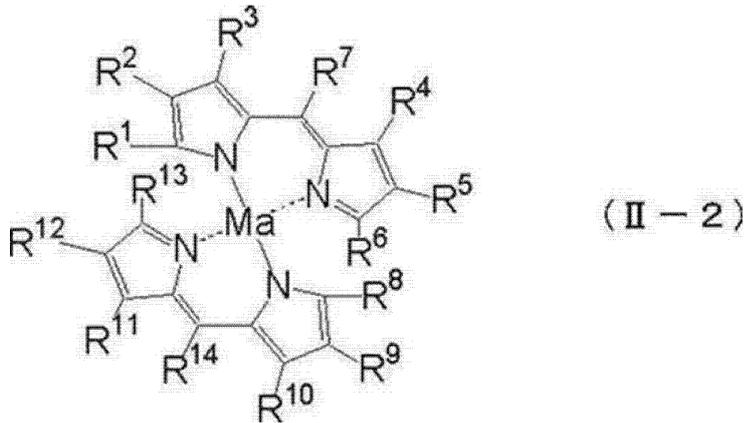
[일반식(II-1) 중, R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>은 각각 독립적으로 수소원자 또는 치환기를 나타낸다. R<sup>7</sup>은 수소원자, 할로겐원자, 알킬기, 아릴기 또는 헤테로환기를 나타낸다. Ma는 금속원자 또는 금속 화합물을 나타내고, X<sup>2</sup>는 Ma의 전하를 중

화하는 기를 나타내고,  $X^1$ 은 Ma에 결합가능한 기를 나타낸다. 또한,  $X^1$ 과  $X^2$ 는 서로 결합해서 5원, 6원 또는 7원의 환을 형성하고 있어도 좋다. 단,  $R^1$ 과  $R^6$ 이 서로 결합해서 환을 형성하는 경우는 없다]

**청구항 5**

제 1 항에 있어서,

상기 (A-1) 일반식(I)으로 표시되는 화합물과 금속원자 또는 금속 화합물을 포함하는 착체는 하기 일반식(II-2)으로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 착색 경화성 조성물.

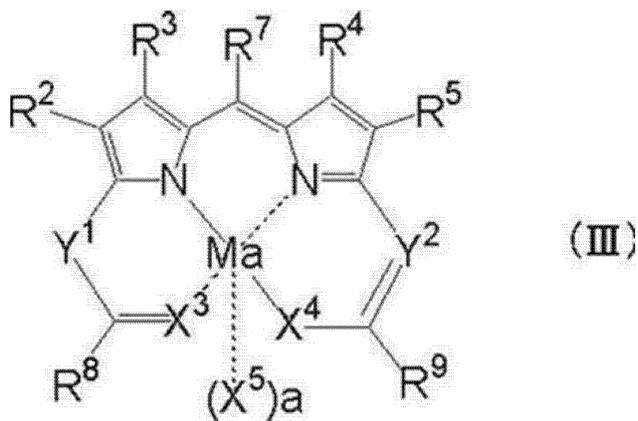


[일반식(II-2) 중,  $R^1 \sim R^6$  및  $R^8 \sim R^{13}$ 은 각각 독립적으로 수소원자 또는 치환기를 나타낸다.  $R^7$  및  $R^{14}$ 는 각각 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 알킬기, 아릴기 또는 헤테로환기를 나타낸다. Ma는 금속원자 또는 금속 화합물을 나타낸다. 단,  $R^1$ 과  $R^8$  또는  $R^{13}$ , 및  $R^6$ 과  $R^8$  또는  $R^{13}$ 은 각각 서로 결합해서 환을 형성하는 경우는 없다]

**청구항 6**

제 1 항에 있어서,

상기 (A-1) 일반식(I)으로 표시되는 화합물과 금속원자 또는 금속 화합물을 포함하는 착체는 하기 일반식(III)으로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 착색 경화성 조성물.



[일반식(III) 중,  $R^2 \sim R^5$ 는 각각 독립적으로 수소원자 또는 치환기를 나타낸다.  $R^7$ 은 수소원자, 할로젠원자, 알킬기, 아릴기 또는 헤테로환기를 나타낸다. Ma는 금속원자 또는 금속 화합물을 나타내고,  $X^3$ 은 NR(R은 수소원자, 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 헤테로환기, 아실기, 알킬술폰닐기 또는 아릴술폰닐기를 나타냄), 질소원자, 산소원자 또는 황원자를 나타내고,  $X^4$ 는 NRa(Ra는 수소원자, 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 헤테로환기, 아실기, 알킬술폰닐기 또는 아릴술폰닐기를 나타냄), 산소원자 또는 황원자를 나타내고,  $Y^1$ 은 NRc(Rc는 수소원자,

알킬기, 알케닐기, 아릴기, 헤테로환기, 아실기, 알킬술폰닐기 또는 아릴술폰닐기를 나타냄), 질소원자 또는 탄소원자를 나타내고,  $Y^2$ 는 질소원자 또는 탄소원자를 나타내고,  $R^8$  및  $R^9$ 는 각각 독립적으로 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 헤테로환기, 알콕시기, 아릴옥시기, 알킬아미노기, 아릴아미노기 또는 헤테로환 아미노기를 나타낸다.  $R^8$ 과  $Y^1$ 은 서로 결합해서 5원, 6원 또는 7원의 환을 형성하고 있어도 좋고,  $R^9$ 와  $Y^2$ 는 서로 결합해서 5원, 6원 또는 7원의 환을 형성하고 있어도 좋다.  $X^5$ 는 Ma와 결합가능한 기를 나타내고, a는 0, 1 또는 2를 나타낸다]

**청구항 7**

제 1 항에 있어서,

상기 금속원자 또는 금속 화합물은 Fe, Zn, Co, V=O, 및 Cu 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 착색 경화성 조성물.

**청구항 8**

제 1 항에 있어서,

상기 일반식(I)에 있어서의  $R^3$  및  $R^4$ 는 각각 페닐기인 것을 특징으로 하는 착색 경화성 조성물.

**청구항 9**

지지체 상에 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 착색 경화성 조성물을 도포해서 착색 경화성 조성물층을 형성하는 공정(A)과;

상기 공정(A)에서 형성된 착색 경화성 조성물층을 마스크를 통해서 노광한 후, 현상해서 착색 패턴을 형성하는 공정(B)을 포함하는 것을 특징으로 하는 컬러필터의 제조방법.

**청구항 10**

제 9 항에 있어서,

상기 공정(B)에서 형성된 착색 패턴에 대해서 자외선을 조사하는 공정(C)과,

상기 공정(C)에서 자외선을 조사한 착색 패턴에 대해서 가열 처리를 행하는 공정(D)을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 컬러필터의 제조방법.

**청구항 11**

제 9 항에 기재된 컬러필터의 제조방법에 의해 제조된 것을 특징으로 하는 컬러필터.

**청구항 12**

제 11 항에 기재된 컬러필터를 구비한 것을 특징으로 하는 고체촬상소자.

**청구항 13**

제 11 항에 기재된 컬러필터를 구비한 것을 특징으로 하는 액정표시장치.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 착색 경화성 조성물, 컬러필터의 제조방법, 컬러필터, 및 상기 컬러필터를 구비한 고체촬상소자, 액정표시장치에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 액정표시장치(LCD 등)나 고체촬상소자(CCD, CMOS 등)에 사용되는 컬러필터를 제작하는 방법으로서 안료 분산법이 널리 알려져 있다.

[0003] 안료 분산법은 안료를 각종 감광성 조성물에 분산시킨 착색 감광성 조성물을 사용해서 포토리소그래피법에 의해

컬러필터를 제작하는 방법이다. 이것은 포토리소그래피법에 의해 패터닝하기 때문에 위치 정밀도가 높고, 대화면, 고세밀한 컬러필터를 제작하는데도 적합한 방법이라고 하고 있다. 안료 분산법에 의해 컬러필터를 제작할 경우, 유리 기판 상에 감광성 조성물을 스핀코터나 롤코터 등에 의해 도포해서 도막을 형성하고, 상기 도막을 패턴 노광·현상함으로써 착색 화소를 형성하고, 이 조작을 각 색마다 반복하여 행함으로써 컬러필터가 얻어진다.

- [0004] 안료를 사용한 착색 감광성 조성물로서는, 예를 들면 특허문헌 1에 기재된 프탈로시아닌계 안료를 함유하는 컬러필터용 청색 착색 조성물이 알려져 있다.
- [0005] 안료를 사용한 컬러필터를 설치해서 액정표시장치나 고체촬상소자 등의 표시 소자를 제작할 경우, 콘트라스트 향상의 점에서 보다 미소한 입자 사이즈의 안료가 요구되고 있다. 이것은 안료에 의한 광의 산란, 복굴절 등에 의해 편광축이 회전해버린다고 하는 요인에 의한 것이다. 안료의 미세화가 불충분하면 안료에 의해 광이 산란, 흡수되어 광투과율이 저하하고, 콘트라스트가 낮아지고, 또한 패턴 노광시의 경화 감도가 저하해버린다.
- [0006] 특히, 고체촬상소자용 컬러필터에 있어서는 최근 더욱 고세밀화가 소망되고 있기 때문에, 종래부터 행해지고 있는 안료 분산계에서는 해상도를 더욱 향상시키는 것이 곤란한 상황에 있다. 즉, 안료의 조대 입자의 영향으로 색 불균일이 발생하는 등의 문제가 있다. 그 때문에, 안료 분산계는 고체촬상소자와 같은 화소 사이즈가  $1.5\mu\text{m} \times 1.5\mu\text{m} \sim 3.0\mu\text{m} \times 3.0\mu\text{m}$ 가 되는 미세 패턴이 요구되는 용도에는 적합하지 않았다.
- [0007] 이러한 상황에 대응하여 종래부터 안료를 대신해서 염료를 사용하는 기술이 제안되어 있다. 그러나, 염료는 일반적으로 안료에 비해서 내광성, 내열성이 열화한 것이 알려져 있어 컬러필터 성능의 점에서 문제가 되는 경우가 있었다. 또한, 염료는 감광성 조성물에 대한 용해성이 낮고, 액상 조제물이나 도포막의 상태에서는 경시에서의 안정성이 낮고, 염료가 석출해 버린다고 하는 문제도 갖고 있었다.
- [0008] 이들 문제에 대해서, 디피로메텐계 화합물을 포함하는 염료와 프탈로시아닌 염료를 병용함으로써 보존 안정성이 우수하고 내광성이 높은 컬러필터를 형성할 수 있는 착색 경화성 조성물이 제안되어 있다(예를 들면, 특허문헌 2 참조).
- [0009] 또한, 염료와 안료를 조합시킨 착색 경화성 조성물도 알려져 있다(예를 들면, 특허문헌 3 참조).

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0010] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 2001-33616호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허공개 2008-292970호 공보
- (특허문헌 0003) 미국 특허출원 공개 제2008/0171271호 명세서

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

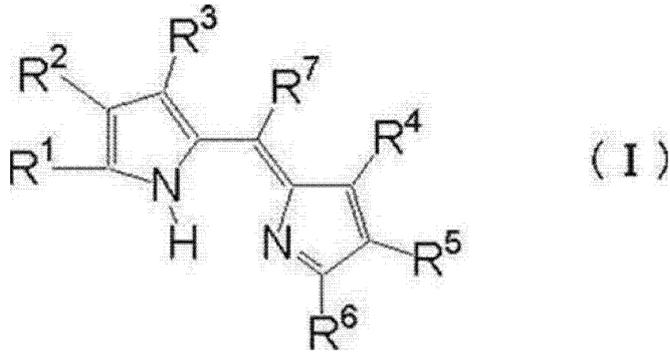
- [0011] 상술한 바와 같이, 염료를 사용한 착색 경화성 조성물에 대해서는 사용하는 염료의 선택에 따라 내광성이 높은 컬러필터를 형성할 수 있다고 하는 효과가 얻어지는 것이 알려져 있지만, 컬러필터의 더욱 고세밀화나 성능 향상을 위해서 이들 효과의 더욱 한층 향상이 소망되고 있는 것이 현재의 상황이다.
- [0012] 그래서, 본 발명은 상기를 감안한 것으로, 패턴형성에 있어서의 현상 시간의 의존성이 작고, 내광성이 높은 착색 경화막을 형성할 수 있는 착색 경화성 조성물을 제공하는 것을 목적으로 하고, 이 목적을 달성하는 것을 제 1 과제로 한다.
- [0013] 또한, 내광성이 우수한 컬러필터와 상기 컬러필터의 제조방법, 및 상기 컬러필터를 구비한 고체촬상소자, 액정표시장치를 제공하는 것을 목적으로 하고, 이 목적을 달성하는 것을 제 2 과제로 한다.

**과제의 해결 수단**

- [0014] 상기 과제를 달성하기 위한 구체적 수단은 이하와 같다.

[0015]

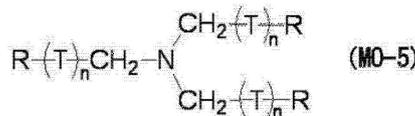
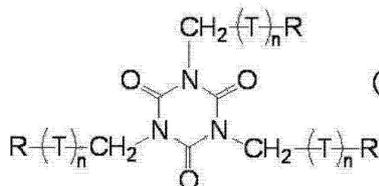
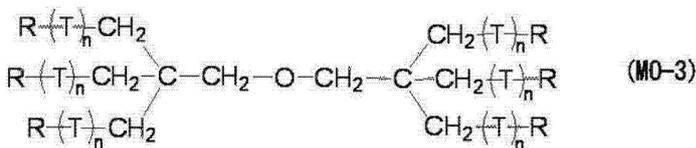
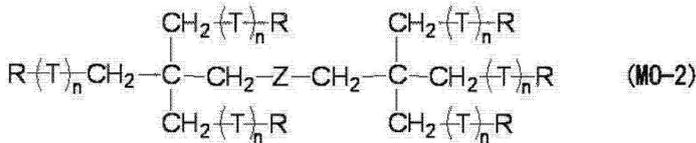
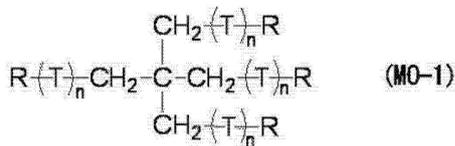
<1> (A-1) 하기 일반식(I)으로 표시되는 화합물과 금속원자 또는 금속 화합물을 포함하는 착체, (A-2) 프탈로시아닌계 안료, (B) 분산제, (C) 하기 일반식(MO-1)~(MO-5)으로 표시되는 중합성 화합물에서 선택된 1종 이상의 화합물, (D) 광중합개시제, 및 (E) 유기용제를 적어도 포함하는 착색 경화성 조성물.



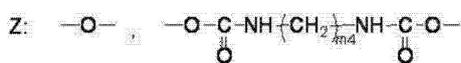
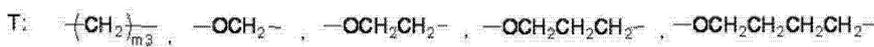
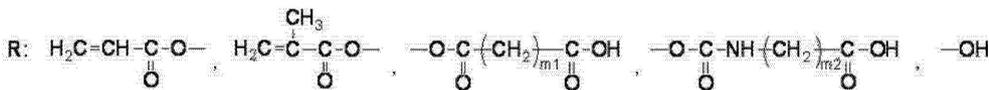
[0016]

[0017]

[일반식(I) 중, R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>은 각각 독립적으로 수소원자 또는 치환기를 나타낸다. R<sup>7</sup>은 수소원자, 할로젠원자, 알킬기, 아릴기 또는 헤테로환기를 나타낸다. 단, R<sup>1</sup>과 R<sup>6</sup>이 서로 결합해서 환을 형성하는 경우는 없다]



[0018]



[0019]

[0020]

일반식(MO-1)~(MO-5)에 있어서, n은 0~14의 정수이며, m1~m4는 1~8의 정수이다. 동일 분자 내에 복수 존재하는 R 및 T는 각각 같거나 달라도 좋다.

[0021]

일반식(MO-1)~(MO-5)으로 표시되는 중합성 화합물의 각각에 있어서 복수 존재하는 R 중 1개 이상은

-OC(=O)CH=CH<sub>2</sub> 또는 -OC(=O)C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>를 나타낸다. 일반식(MO-2)에 있어서, Z가 -O-일 경우에는 n이 1 이상이거나 또는 R이 -OC(=O)CH=CH<sub>2</sub> 이외의 기이다.

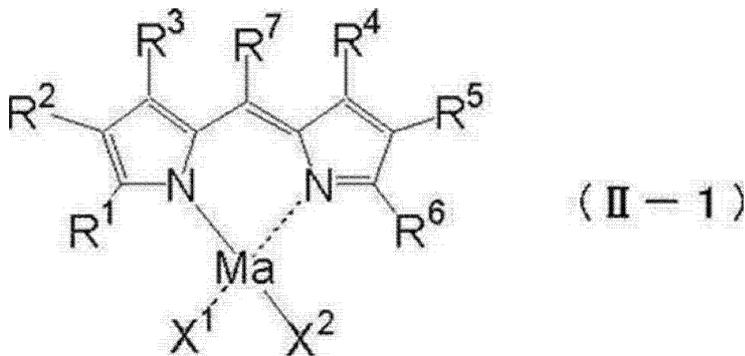
[0022] <2> <1>에 있어서, 상기 (C) 중합성 화합물은 상기 일반식(MO-2)으로 표시되는 화합물이며, 또한 상기 일반식(MO-2) 중에 존재하는 하나 이상의 R은 하기에 나타내는 어느 하나의 기인 착색 경화성 조성물.



[0023] 상기 기에 있어서, m1 및 m2는 각각 1~8의 정수이다.

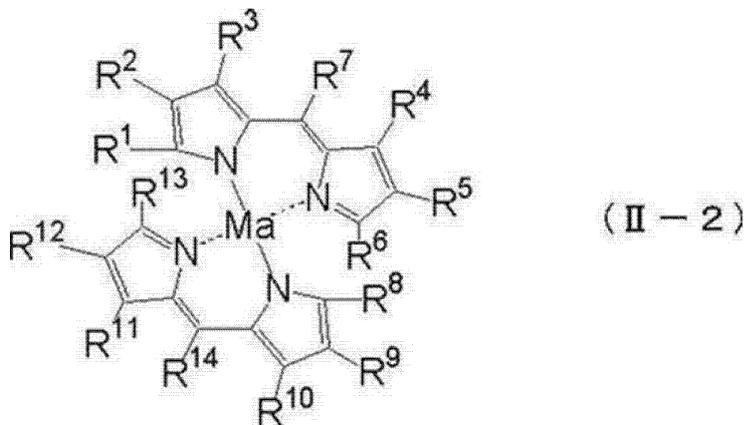
[0025] <3> <1> 또는 <2>에 있어서, 상기 (D) 광중합개시제는 옥심계 화합물인 착색 경화성 조성물.

[0026] <4> <1>~<3> 중 어느 하나에 있어서, 상기 (A-1) 일반식(I)으로 표시되는 화합물과 금속원자 또는 금속 화합물을 포함하는 착체는 하기 일반식(II-1)으로 표시되는 화합물인 착색 경화성 조성물.



[0027] [일반식(II-1) 중, R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>은 각각 독립적으로 수소원자 또는 치환기를 나타낸다. R<sup>7</sup>은 수소원자, 할로겐원자, 알킬기, 아릴기 또는 헤테로환기를 나타낸다. Ma는 금속원자 또는 금속 화합물을 나타내고, X<sup>2</sup>는 Ma의 전하를 중화하기 위해서 필요한 기를 나타내고, X<sup>1</sup>은 Ma에 결합가능한 기를 나타낸다. 또한, X<sup>1</sup>과 X<sup>2</sup>는 서로 결합해서 5원, 6원 또는 7원의 환을 형성하고 있어도 좋다. 단, R<sup>1</sup>과 R<sup>6</sup>이 서로 결합해서 환을 형성하는 경우는 없다]

[0029] <5> <1>~<3> 중 어느 하나에 있어서, 상기 (A-1) 일반식(I)으로 표시되는 화합물과 금속원자 또는 금속 화합물을 포함하는 착체는 하기 일반식(II-2)으로 표시되는 화합물인 착색 경화성 조성물.

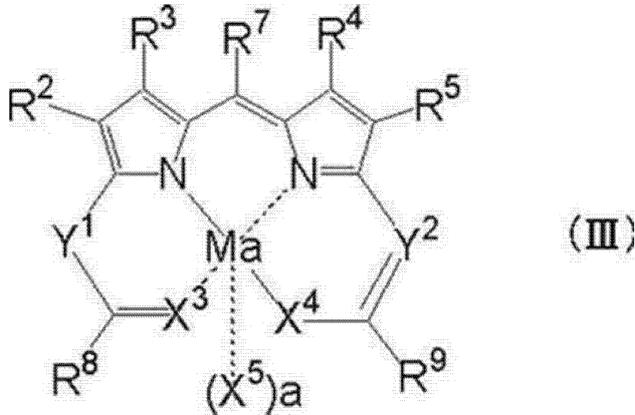


[0030] [일반식(II-2) 중, R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup> 및 R<sup>8</sup>~R<sup>13</sup>은 각각 독립적으로 수소원자 또는 치환기를 나타낸다. R<sup>7</sup> 및 R<sup>14</sup>는 각각 독립적으로 수소원자, 할로겐원자, 알킬기, 아릴기 또는 헤테로환기를 나타낸다. Ma는 금속원자 또는 금속 화합물

을 나타낸다. 단, R<sup>1</sup>과 R<sup>8</sup> 또는 R<sup>13</sup>, 및 R<sup>6</sup>과 R<sup>8</sup> 또는 R<sup>13</sup>은 각각 서로 결합해서 환을 형성하는 경우는 없다]

[0032]

<6> <1>~<3> 중 어느 하나에 있어서, 상기 (A-1) 일반식(I)으로 표시되는 화합물과 금속원자 또는 금속 화합물을 포함하는 착체는 하기 일반식(III)으로 표시되는 화합물인 착색 경화성 조성물.



[0033]

[0034]

[일반식(III) 중, R<sup>2</sup>~R<sup>5</sup>는 각각 독립적으로 수소원자 또는 치환기를 나타낸다. R<sup>7</sup>은 수소원자, 할로젠원자, 알킬기, 아릴기 또는 헤테로환기를 나타낸다. Ma는 금속원자 또는 금속 화합물을 나타내고, X<sup>3</sup>은 NR(R은 수소원자, 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 헤테로환기, 아실기, 알킬술폰닐기, 아릴술폰닐기를 나타냄), 질소원자, 산소원자 또는 황원자를 나타내고, X<sup>4</sup>는 NRa(Ra는 수소원자, 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 헤테로환기, 아실기, 알킬술폰닐기 또는 아릴술폰닐기를 나타냄), 산소원자 또는 황원자를 나타내고, Y<sup>1</sup>은 NRc(Rc는 수소원자, 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 헤테로환기, 아실기, 알킬술폰닐기 또는 아릴술폰닐기를 나타냄), 질소원자 또는 탄소원자를 나타내고, Y<sup>2</sup>는 질소원자 또는 탄소원자를 나타내고, R<sup>8</sup> 및 R<sup>9</sup>는 각각 독립적으로 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 헤테로환기, 알콕시기, 아릴옥시기, 알킬아미노기, 아릴아미노기 또는 헤테로환 아미노기를 나타낸다. R<sup>8</sup>과 Y<sup>1</sup>은 서로 결합해서 5원, 6원 또는 7원의 환을 형성하고 있어도 좋고, R<sup>9</sup>와 Y<sup>2</sup>는 서로 결합해서 5원, 6원 또는 7원의 환을 형성하고 있어도 좋다. X<sup>5</sup>는 Ma와 결합가능한 기를 나타내고, a는 0, 1 또는 2를 나타낸다]

[0035]

<7> <1>~<3> 중 어느 하나에 있어서, 상기 금속원자 또는 금속 화합물은 Fe, Zn, Co, V=O, 및 Cu 중 어느 하나인 착색 경화성 조성물.

[0036]

<8> <1>~<3> 중 어느 하나에 있어서, 상기 일반식(I)에 있어서의 R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 각각 페닐기인 착색 경화성 조성물.

[0037]

<9> 지지체 상에 <1>~<8> 중 어느 하나에 기재된 착색 경화성 조성물을 도포해서 착색 경화성 조성물층을 형성하는 공정(A)과,

[0038]

상기 공정(A)에서 형성된 착색 경화성 조성물층을 마스크를 통해서 노광한 후 현상해서 착색 패턴을 형성하는 공정(B)을 포함하는 컬러필터의 제조방법.

[0039]

<10> <9>에 있어서, 상기 공정(B)에서 형성된 착색 패턴에 대해서 자외선을 조사하는 공정(C)과, 상기 공정(C)에서 자외선을 조사한 착색 패턴에 대해서 가열 처리를 행하는 공정(D)을 더 포함하는 컬러필터의 제조방법.

[0040]

<11> <9> 또는 <10>에 기재된 컬러필터의 제조방법에 의해 제조된 컬러필터.

[0041]

<12> <11>에 기재된 컬러필터를 구비한 고체촬상소자.

[0042]

<13> <11>에 기재된 컬러필터를 구비한 액정표시장치.

### 발명의 효과

[0043]

본 발명에 의하면, 패턴 형성에 있어서의 현상 시간의 의존성이 작고, 내광성이 높은 착색 경화막을 형성할 수 있는 착색 경화성 조성물을 제공할 수 있다.

[0044] 본 발명에 의하면, 내광성이 우수한 컬러필터와 상기 컬러필터의 제조방법, 및 상기 컬러필터를 구비한 고체촬상소자, 액정표시장치를 제공할 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0045] <<착색 경화성 조성물>>

[0046] 우선, 본 발명의 착색 경화성 조성물에 대해서 설명한다.

[0047] 본 발명의 착색 경화성 조성물은 (A-1) 하기 일반식(I)으로 표시되는 화합물과 금속원자 또는 금속 화합물을 포함하는 착체, (A-2) 프탈로시아닌계 안료, (B) 분산제, (C) 하기 일반식(MO-1)~(MO-5)으로 표시되는 중합성 화합물에서 선택되는 1종 이상의 화합물, (D) 광중합개시제, 및 (E) 유기용제를 적어도 포함하는 착색 경화성 조성물이다.

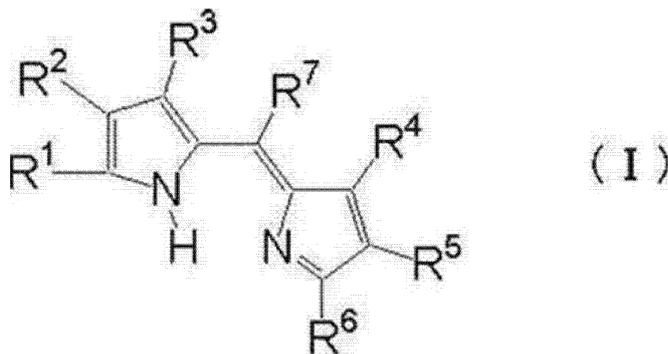
[0048] 이하, (A-1), (A-2), (B), (C), (D), 및 (E)의 각 성분에 대해서 설명한다.

[0049] [(A-1) 일반식(I)으로 표시되는 화합물과 금속원자 또는 금속 화합물을 포함하는 착체]

[0050] 본 발명의 착색 경화성 조성물은 착색제의 하나로서 (A-1) 하기 일반식(I)으로 표시되는 화합물과 금속원자 또는 금속 화합물을 포함하는 착체(이하, 적당히 「특정 착체」라고 칭함)를 함유한다. 특정 착체는 통상 일반식(I)으로 표시되는 화합물을 탈프로톤화된 상태로 포함한다.

[0051] -디피로메텐계 화합물-

[0052] 우선, 특정 착체를 구성하는 일반식(I)으로 표시되는 화합물에 대해서 설명한다.



[0053]

[0054] 상기 일반식(I) 중, R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>은 각각 독립적으로 수소원자 또는 치환기를 나타낸다. R<sup>7</sup>은 수소원자, 할로젠원자, 알킬기, 아릴기 또는 헤테로환기를 나타낸다. 단, R<sup>1</sup>과 R<sup>6</sup>이 서로 결합해서 환을 형성하는 경우는 없다.

[0055] 일반식(I)에 있어서 R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>으로 표시되는 치환기는 이하에 나타내는 것과 같은 1가의 기(이하, 열기한 1가의 기의 군을 「치환기 R」이라고 총칭하는 경우가 있음)를 들 수 있다.

[0056] 즉, 할로젠원자(예를 들면, 불소원자, 염소원자, 브롬원자), 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~48개, 보다 바람직하게는 탄소수 1~24개의 직쇄, 분기쇄 또는 환상 알킬기이고, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 2-에틸헥실기, 도데실기, 헥사데실기, 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 1-노르보르닐기, 1-아다만틸기), 알케닐기(바람직하게는 탄소수 2~48개, 보다 바람직하게는 탄소수 2~18개의 알케닐기이고, 예를 들면 비닐기, 알릴기, 3-부텐-1-일기), 아릴기(바람직하게는 탄소수 6~48개, 보다 바람직하게는 탄소수 6~24개의 아릴기이고, 예를 들면 페닐기, 나프틸기), 헤테로환기(바람직하게는 탄소수 1~32개, 보다 바람직하게는 탄소수 1~18개의 헤테로환기이고, 예를 들면 2-티에닐기, 4-피리딜기, 2-푸릴기, 2-피리미디닐기, 1-피리딜기, 2-벤조티아졸릴기, 1-이미다졸릴기, 1-피라졸릴기, 벤조트리아졸-1-일기), 실릴기(바람직하게는 탄소수 3~38개, 보다 바람직하게는 탄소수 3~18개의 실릴기이고, 예를 들면 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, 트리부틸실릴기, t-부틸디메틸실릴기, t-헥실디메틸실릴기), 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 알콕시기(바람직하게는 탄소수 1~48개, 보다 바람직하게는 탄소수 1~24개의 알콕시기이고, 예를 들면 메톡시기, 에톡시기, 1-부톡시기, 2-부톡시기, 이소프로폭시기, t-부톡시기, 도데실옥시기, 또한 시클로알킬옥시기이면, 예를 들면 시클로펜틸옥시기, 시클로헥실옥시기), 아릴옥시기(바람직하게는 탄

소수 6~48개, 보다 바람직하게는 탄소수 6~24개의 아릴옥시기이고, 예를 들면 페녹시기, 1-나프톡시기), 헤테로환 옥시기(바람직하게는 탄소수 1~32개, 보다 바람직하게는 탄소수 1~18개의 헤테로환 옥시기이고, 예를 들면 1-페닐테트라졸-5-옥시기, 2-테트라히드로피라닐옥시기), 실릴옥시기(바람직하게는 탄소수 1~32개, 보다 바람직하게는 탄소수 1~18개의 실릴옥시기이고, 예를 들면 트리메틸실릴옥시기, t-부틸디메틸실릴옥시기, 디페닐메틸실릴옥시기), 아실옥시기(바람직하게는 탄소수 2~48개, 보다 바람직하게는 탄소수 2~24개의 아실옥시기이고, 예를 들면 아세톡시기, 피발로일옥시기, 벤조일옥시기, 도데카노일옥시기), 알콕시카르보닐옥시기(바람직하게는 탄소수 2~48개, 보다 바람직하게는 탄소수 2~24개의 알콕시카르보닐옥시기이고, 예를 들면 에톡시카르보닐옥시기, t-부톡시카르보닐옥시기, 또한 시클로알킬옥시카르보닐옥시기이면, 예를 들면 시클로헥실옥시카르보닐옥시기), 아릴옥시카르보닐옥시기(바람직하게는 탄소수 7~32개, 보다 바람직하게는 탄소수 7~24개의 아릴옥시카르보닐옥시기이고, 예를 들면 페녹시카르보닐옥시기), 카르바모일옥시기(바람직하게는 탄소수 1~48개, 보다 바람직하게는 탄소수 1~24개의 카르바모일옥시기이고, 예를 들면 N,N-디메틸카르바모일옥시기, N-부틸카르바모일옥시기, N-페닐카르바모일옥시기, N-에틸-N-페닐카르바모일옥시기), 술포아미드옥시기(바람직하게는 탄소수 1~32개, 보다 바람직하게는 탄소수 1~24개의 술포아미드옥시기이고, 예를 들면 N,N-디에틸술포아미드옥시기, N-프로필술포아미드옥시기), 알킬술포닐옥시기(바람직하게는 탄소수 1~38개, 보다 바람직하게는 탄소수 1~24개의 알킬술포닐옥시기이고, 예를 들면 메틸술포닐옥시기, 헥사데실술포닐옥시기, 시클로헥실술포닐옥시기),

[0057]

아릴술포닐옥시기(바람직하게는 탄소수 6~32개, 보다 바람직하게는 탄소수 6~24개의 아릴술포닐옥시기이고, 예를 들면 페닐술포닐옥시기), 아실기(바람직하게는 탄소수 1~48개, 보다 바람직하게는 탄소수 1~24개의 아실기이고, 예를 들면 포르밀기, 아세틸기, 피발로일기, 벤조일기, 테트라데카노일기, 시클로헥사노일기), 알콕시카르보닐기(바람직하게는 탄소수 2~48개, 보다 바람직하게는 탄소수 2~24개의 알콕시카르보닐기이고, 예를 들면 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, 옥타데실옥시카르보닐기, 시클로헥실옥시카르보닐기, 2,6-디-tert-부틸-4-메틸시클로헥실옥시카르보닐기), 아릴옥시카르보닐기(바람직하게는 탄소수 7~32개, 보다 바람직하게는 탄소수 7~24개의 아릴옥시카르보닐기이고, 예를 들면 페녹시카르보닐기), 카르바모일기(바람직하게는 탄소수 1~48개, 보다 바람직하게는 탄소수 1~24개의 카르바모일기이고, 예를 들면 카르바모일기, N,N-디에틸카르바모일기, N-에틸-N-옥틸카르바모일기, N,N-디부틸카르바모일기, N-프로필카르바모일기, N-페닐카르바모일기, N-메틸-N-페닐카르바모일기, N,N-디시클로헥실카르바모일기), 아미노기(바람직하게는 탄소수 32개 이하, 보다 바람직하게는 탄소수 24개 이하의 아미노기이고, 예를 들면 아미노기, 메틸아미노기, N,N-디부틸아미노기, 테트라데실아미노기, 2-에틸헥실아미노기, 시클로헥실아미노기), 아닐리노기(바람직하게는 탄소수 6~32개, 보다 바람직하게는 6~24개의 아닐리노기이고, 예를 들면 아닐리노기, N-메틸아닐리노기), 헤테로환 아미노기(바람직하게는 탄소수 1~32개, 보다 바람직하게는 1~18개개의 헤테로환 아미노기이고, 예를 들면 4-피리딜아미노기), 카본아미드기(바람직하게는 탄소수 2~48개, 보다 바람직하게는 2~24개의 카본아미드기이고, 예를 들면 아세트아미드기, 벤즈아미드기, 테트라데칸아미드기, 피발로일아미드기, 시클로헥산아미드기), 우레이도기(바람직하게는 탄소수 1~32개, 보다 바람직하게는 탄소수 1~24개의 우레이도기이고, 예를 들면 우레이도기, N,N-디메틸우레이도기, N-페닐우레이도기), 이미드기(바람직하게는 탄소수 36개 이하, 보다 바람직하게는 탄소수 24개 이하의 이미드기이고, 예를 들면 N-숙신이미드기, N-프탈이미드기), 알콕시카르보닐아미노기(바람직하게는 탄소수 2~48개, 보다 바람직하게는 탄소수 2~24개의 알콕시카르보닐아미노기이고, 예를 들면 메톡시카르보닐아미노기, 에톡시카르보닐아미노기, t-부톡시카르보닐아미노기, 옥타데실옥시카르보닐아미노기, 시클로헥실옥시카르보닐아미노기), 아릴옥시카르보닐아미노기(바람직하게는 탄소수 7~32개, 보다 바람직하게는 탄소수 7~24개의 아릴옥시카르보닐아미노기이고, 예를 들면 페녹시카르보닐아미노기), 술포아미드기(바람직하게는 탄소수 1~48개, 보다 바람직하게는 탄소수 1~24개의 술포아미드기이고, 예를 들면 메탄 술포아미드기, 부탄 술포아미드기, 벤젠 술포아미드기, 헥사데칸 술포아미드기, 시클로헥산 술포아미드기), 술포아미드기(바람직하게는 탄소수 1~48개, 보다 바람직하게는 탄소수 1~24개의 술포아미드기이고, 예를 들면 N,N-디프로필술포아미드기, N-에틸-N-도데실술포아미드기), 아조기(바람직하게는 탄소수 1~32개, 보다 바람직하게는 탄소수 1~24개의 아조기이고, 예를 들면 페닐아조기, 3-피라졸릴아조기),

[0058]

알킬티오기(바람직하게는 탄소수 1~48개, 보다 바람직하게는 탄소수 1~24개의 알킬티오기이고, 예를 들면 메틸티오기, 에틸티오기, 옥틸티오기, 시클로헥실 티오기), 아릴티오기(바람직하게는 탄소수 6~48개, 보다 바람직하게는 탄소수 6~24개의 아릴티오기이고, 예를 들면 페닐티오기), 헤테로환 티오기(바람직하게는 탄소수 1~32개, 보다 바람직하게는 탄소수 1~18개의 헤테로환 티오기이고, 예를 들면 2-벤조티아졸릴티오기, 2-피리딜티오기, 1-페닐테트라졸릴티오기), 알킬술피닐기(바람직하게는 탄소수 1~32개, 보다 바람직하게는 탄소수 1~24개의 알킬술피닐기이고, 예를 들면 도데칸술피닐기), 아릴 술피닐기(바람직하게는 탄소수 6~32개, 보다 바람직하게는 탄소수 6~24개의 아릴 술피닐기이고, 예를 들면 페닐술피닐기), 알킬술포닐기(바람직하게는 탄소수 1~

48개, 보다 바람직하게는 탄소수 1~24개의 알킬술폴닐기이고, 예를 들면 메틸술폴닐기, 에틸술폴닐기, 프로필술폴닐기, 부틸술폴닐기, 이소프로필술폴닐기, 2-에틸헥실술폴닐기, 헥사데실술폴닐기, 옥틸술폴닐기, 시클로헥실술폴닐기), 아릴술폴닐기(바람직하게는 탄소수 6~48개, 보다 바람직하게는 탄소수 6~24개의 아릴술폴닐기이고, 예를 들면 페닐술폴닐기, 1-나프틸술폴닐기), 술폴아모일기(바람직하게는 탄소수 32개 이하, 보다 바람직하게는 탄소수 24개 이하의 술폴아모일기이고, 예를 들면 술폴아모일기, N,N-디프로필술폴아모일기, N-에틸-N-도데실술폴아모일기, N-에틸-N-페닐술폴아모일기, N-시클로헥실술폴아모일기), 술폴기, 포스포닐기(바람직하게는 탄소수 1~32개, 보다 바람직하게는 탄소수 1~24개의 포스포닐기이고, 예를 들면 페녹시포스포닐기, 옥틸옥시포스포닐기, 페닐포스포닐기), 포스포노일아미노기(바람직하게는 탄소수 1~32개, 보다 바람직하게는 탄소수 1~24개의 포스포노일아미노기이고, 예를 들면 디에톡시포스포노일아미노기, 디옥틸옥시포스포노일아미노기)를 나타낸다.

[0059] 상술한 1개의 기가 더욱 치환가능한 기일 경우에는 상술한 각 기 중 어느 하나에 의해 더 치환되어 있어도 좋다. 또한, 2개 이상의 치환기를 갖고 있을 경우에는 이들 치환기는 같거나 달라도 좋다.

[0060] 일반식(I)에 있어서, R<sup>1</sup>과 R<sup>2</sup>, R<sup>2</sup>와 R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>와 R<sup>5</sup>, 및 R<sup>5</sup>와 R<sup>6</sup>은 각각 독립적으로 서로 결합해서 5원, 6원 또는 7원의 환을 형성하고 있어도 좋다. 또한, 형성되는 환으로서는 포화환 또는 불포화환이 있다. 이 5원, 6원 또는 7원의 포화환 또는 불포화환으로서, 예를 들면 피롤환, 푸란환, 티오펜환, 피라졸환, 이미다졸환, 트리아졸환, 옥사졸환, 티아졸환, 피롤리딘환, 피페리딘환, 시클로펜텐환, 시클로헥센환, 벤젠환, 피리딘환, 피라진환, 피리다진환을 들 수 있고, 바람직하게는 벤젠환, 피리딘환을 들 수 있다.

[0061] 또한, 형성되는 5원, 6원, 및 7원의 환이 더욱 치환가능한 기일 경우에는 상기 치환기 R 중 어느 하나로 치환되어 있어도 좋고, 2개 이상의 치환기로 치환되어 있을 경우에는 이들 치환기는 같거나 달라도 좋다.

[0062] -금속원자 또는 금속 화합물-

[0063] 그 다음에, 특정 착체를 구성하는 금속원자 또는 금속 화합물에 대해서 설명한다.

[0064] 여기에서 사용되는 금속 또는 금속 화합물로서는 착체를 형성가능한 금속원자 또는 금속 화합물이면 어느 것이어도 좋고, 2개의 금속원자, 2개의 금속 산화물, 2개의 금속 수산화물 또는 2개의 금속 염화물이 포함된다. 예를 들면, Zn, Mg, Si, Sn, Rh, Pt, Pd, Mo, Mn, Pb, Cu, Ni, Co, Fe 등 이외에, AlCl<sub>3</sub>, InCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub>, SnCl<sub>4</sub>, SiCl<sub>4</sub>, GeCl<sub>4</sub> 등의 금속 염화물, TiO<sub>2</sub>, VO<sub>2</sub> 등의 금속 산화물, Si(OH)<sub>4</sub> 등의 금속 수산화물도 포함된다.

[0065] 이들 중에서도, 착체의 안정성, 분광 특성, 내열, 내광성, 및 제조 적성 등의 관점에서 Fe, Zn, Mg, Si, Pt, Pd, Mo, Mn, Cu, Ni, Co, TiO<sub>2</sub> 또는 VO<sub>2</sub>가 바람직하고, Fe, Zn, Mg, Si, Pt, Pd, Cu, Ni, Co 또는 VO<sub>2</sub>가 더욱 바람직하고, Fe, Zn, Cu, Co 또는 VO(V=0)가 가장 바람직하다.

[0066] 일반식(I)으로 표시되는 화합물과 금속원자 또는 금속 화합물을 포함하는 착체에 있어서 바람직한 형태를 이하에 나타낸다.

[0067] 즉, 일반식(I) 중, R<sup>1</sup> 및 R<sup>6</sup>가 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 헤테로환기, 실릴기, 히드록시기, 시아노기, 알콕시기, 아릴옥시기, 헤테로환 옥시기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 카르바모일기, 아미노기, 아닐리노기, 헤테로환 아미노기, 카본아미드기, 우레이도기, 이미드기, 알콕시카르보닐아미노기, 아릴옥시카르보닐아미노기, 술폴아미드기, 아조기, 알킬티오기, 아릴티오기, 헤테로환 티오기, 알킬술폴닐기, 아릴술폴닐기 또는 포스포노일아미노기로 나타내어지고, R<sup>2</sup> 및 R<sup>5</sup>가 각각 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 헤테로환기, 실릴기, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 알콕시기, 아릴옥시기, 헤테로환 옥시기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 카르바모일기, 이미드기, 알콕시카르보닐아미노기, 술폴아미드기, 아조기, 알킬티오기, 아릴티오기, 헤테로환 티오기, 알킬술폴닐기, 아릴술폴닐기 또는 술폴아모일기로 나타내어지고, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>가 각각 독립적으로 수소원자, 할로젠원자, 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 헤테로환기, 실릴기, 히드록실기, 시아노기, 알콕시기, 아릴옥시기, 헤테로환 옥시기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 카르바모일기, 아닐리노기, 카본아미드기, 우레이도기, 이미드기, 알콕시카르보닐아미노기, 술폴아미드기, 아조기, 알킬티오기, 아릴티오기, 헤테로환 티오기, 알킬술폴닐기, 아릴술폴닐기, 술폴아모일기 또는 포스포노일아미노기로 나타내어지고, R<sup>7</sup>이 수소원자, 할로젠원자, 알킬기, 아릴기 또는 헤테로환기로 나타내어지고, 금속원자 또는 금속 화합물이 Zn, Mg, Si, Pt, Pd, Mo, Mn, Cu, Ni, Co, TiO<sub>2</sub> 또는 VO<sub>2</sub>로 나타내어지는 형태를 들 수 있다.

[0068] 일반식(I)으로 표시되는 화합물과 금속원자 또는 금속 화합물을 포함하는 착체에 있어서 보다 바람직한 형태를

이하에 나타낸다.

[0069] 즉, 일반식(I) 중,  $R^1$  및  $R^6$ 이 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 헤테로환기, 시아노기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 카르바모일기, 아미노기, 헤테로환 아미노기, 카본아미드기, 우레이도기, 이미드기, 알콕시카르보닐아미노기, 아릴옥시카르보닐아미노기, 술폰아미드기, 아조기, 알킬술폰닐기, 아릴술폰닐기 또는 포스포노일아미노기로 나타내어지고,  $R^2$  및  $R^5$ 가 각각 독립적으로 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 헤테로환기, 시아노기, 니트로기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 카르바모일기, 이미드기, 알킬술폰닐기, 아릴술폰닐기 또는 술폰아미드기로 나타내어지고,  $R^3$  및  $R^4$ 가 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 헤테로환기, 시아노기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 카르바모일기, 카본아미드기, 우레이도기, 이미드기, 알콕시카르보닐아미노기, 술폰아미드기, 알킬티오기, 아릴티오기, 헤테로환 티오기, 알킬술폰닐기, 아릴술폰닐기 또는 술폰아미드기로 나타내어지고,  $R^7$ 이 수소원자, 할로젠원자, 알킬기, 아릴기 또는 헤테로환기로 나타내어지고, 금속 원자 또는 금속 화합물이 Zn, Mg, Si, Pt, Pd, Cu, Ni, Co 또는 V0로 나타내어지는 형태를 들 수 있다.

[0070] 일반식(I)으로 표시되는 화합물과 금속원자 또는 금속 화합물을 포함하는 착체에 있어서 특히 바람직한 형태를 이하에 나타낸다.

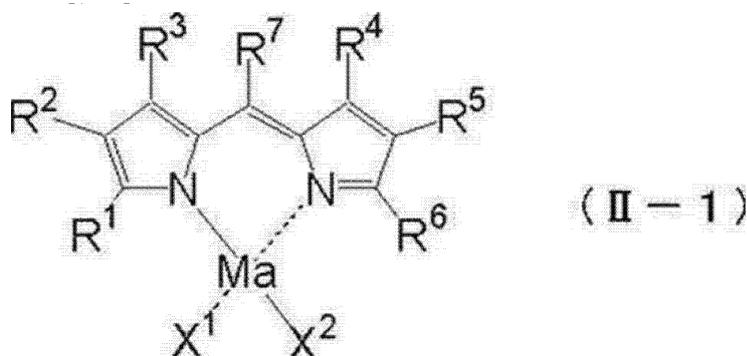
[0071] 즉, 일반식(I) 중,  $R^1$  및  $R^6$ 이 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기, 아릴기, 헤테로환기, 아미노기, 헤테로환 아미노기, 카본아미드기, 우레이도기, 이미드기, 알콕시카르보닐아미노기, 술폰아미드기, 아조기, 알킬술폰닐기, 아릴술폰닐기 또는 포스포노일아미노기로 나타내어지고,  $R^2$  및  $R^5$ 가 각각 독립적으로 알킬기, 아릴기, 헤테로환기, 시아노기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 카르바모일기, 알킬술폰닐기 또는 아릴술폰닐기로 나타내어지고,  $R^3$  및  $R^4$ 가 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기, 아릴기 또는 헤테로환기로 나타내어지고,  $R^7$ 이 수소원자, 알킬기, 아릴기 또는 헤테로환기로 나타내어지고, 금속원자 또는 금속 화합물이 Zn, Cu, Co 또는 V0로 나타내어지는 형태를 들 수 있다.

[0072] 특히, 일반식(I)에 있어서,  $R^3$  및  $R^4$ 가 각각 페닐기인 것이 견뢰성이 우수한 점에서 바람직하다. 그 이유로는 (1)  $R^3$  및  $R^4$ 가 각각 페닐기임으로써 화합물의 분광이 장파장화되고, 병용하는 프탈로시아닌계 안료와의 분광과 겹침(550nm 부근)이 커져서 에너지 이동이 용이해지기 때문이고, (2) 입체적으로 벌키한 치환기의 존재에 의하여 화합물 자체의 견뢰성이 높아지기 때문이라고 생각된다.

[0073] 또한, 일반식(I)에 있어서,  $R^2$  및/또는  $R^5$ 가 2,6-디-tert-부틸-4-메틸시클로헥실옥시카르보닐기인 것이 용제용해성이 우수하다는 점에서 바람직하다.

[0074] -일반식(II-1)으로 표시되는 화합물-

[0075] 본 발명에 있어서의 특정 착체로서는 하기 일반식(II-1)으로 표시되는 화합물인 것이 바람직한 예의 하나이다.

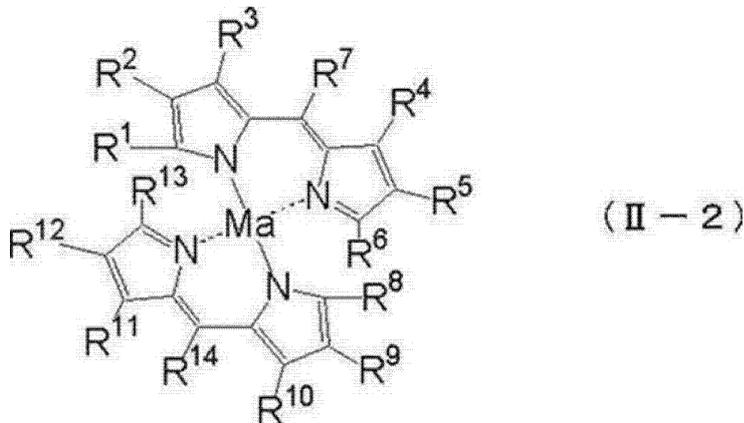


[0076]

[0077] 상기 일반식(II-1) 중,  $R^1 \sim R^6$ 은 각각 독립적으로 수소원자 또는 치환기를 나타낸다.  $R^7$ 은 수소원자, 할로젠원자, 알킬기, 아릴기 또는 헤테로환기를 나타낸다. Ma는 금속원자 또는 금속 화합물을 나타내고,  $X^2$ 는 Ma의 전하를 중화하기 위해서 필요한 기를 나타내고,  $X^1$ 은 Ma에 결합가능한 기를 나타낸다. 또한,  $X^1$ 과  $X^2$ 는 서

로 결합해서 5원, 6원 또는 7원의 환을 형성하고 있어도 좋다. 단, R<sup>1</sup>과 R<sup>6</sup>이 서로 결합해서 환을 형성하는 경우는 없다.

- [0078] 일반식(II-1) 중의 R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>은 일반식(I) 중의 R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>과 동일한 의미이며, 바람직한 형태도 같다.
- [0079] 일반식(II-1) 중의 Ma는 금속원자 또는 금속 화합물을 나타내고, 상술한 특정 착체를 구성하는 금속원자 또는 금속 화합물과 동일한 의미이며, 그 바람직한 범위도 같다.
- [0080] 일반식(II-1) 중의 R<sup>7</sup>은 일반식(I) 중의 R<sup>7</sup>과 동일한 의미이며, 바람직한 형태도 같다.
- [0081] 일반식(II-1)에 있어서의 X<sup>1</sup>은 Ma에 결합가능한 기이면 어느 것이어도 좋고, 물, 알콜류(예를 들면, 메탄올, 에탄올, 프로판올) 등, 「금속 킬레이트」 [1] 사카구치 부이치·우에노 카게헤라 저(1995년 Nankodo), 동 [2] (1996년), 동 [3] (1997년) 등에 기재된 화합물에 유래하는 기를 더 들 수 있다.
- [0082] 일반식(II-1)에 있어서의 X<sup>2</sup>는 Ma의 전하를 중화하기 위해서 필요한 기를 나타내고, 예를 들면 할로겐원자, 수산기, 카르복실산기, 인산기, 술폰산기 등을 들 수 있다.
- [0083] 일반식(II-1)에 있어서의 X<sup>1</sup>과 X<sup>2</sup>는 서로 결합해서 Ma와 함께 5원, 6원 또는 7원의 환을 형성해도 좋다. 형성되는 5원, 6원, 및 7원의 환은 포화환이어도 불포화환이어도 좋다. 또한, 5원, 6원, 및 7원의 환은 탄소원자 및 수소원자만으로 구성되어 있어도 좋다, 질소원자, 산소원자, 및 황원자에서 선택되는 원자를 1개 이상 갖는 헤테로환이어도 좋다.
- [0084] -일반식(II-2)으로 표시되는 화합물-
- [0085] 본 발명에 있어서의 특정 착체로서는 하기 일반식(II-2)으로 표시되는 화합물인 것이 바람직한 예의 하나이다.



- [0086]
- [0087] 상기 일반식(II-2) 중, R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup> 및 R<sup>8</sup>~R<sup>13</sup>은 각각 독립적으로 수소원자 또는 치환기를 나타낸다. R<sup>7</sup> 및 R<sup>14</sup>는 각각 독립적으로 수소원자, 할로겐원자, 알킬기, 아릴기 또는 헤테로환기를 나타낸다. Ma는 금속원자 또는 금속 화합물을 나타낸다. 단, R<sup>1</sup>과 R<sup>8</sup> 또는 R<sup>13</sup>, 및 R<sup>6</sup>과 R<sup>8</sup> 또는 R<sup>13</sup>은 각각이 서로 결합해서 환을 형성하는 경우는 없다.
- [0088] 일반식(II-2) 중의 R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>은 일반식(I) 중의 R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>과 동일한 의미이며, 바람직한 형태도 같다.
- [0089] 일반식(II-2) 중의 R<sup>8</sup>~R<sup>13</sup>으로 표시되는 치환기는 일반식(I)으로 표시되는 화합물의 R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>으로 표시되는 치환기와 동일한 의미이며, 그 바람직한 형태도 같다. 일반식(II-2)으로 표시되는 화합물 중 R<sup>8</sup>~R<sup>13</sup>으로 표시되는 치환기가 더욱 치환가능한 기일 경우에는 상술한 치환기 R 중 어느 하나로 치환되어 있어도 좋고, 2개 이상의 치환기로 치환되어 있을 경우에는 이들 치환기는 같거나 달라도 좋다.
- [0090] 일반식(II-2) 중의 R<sup>7</sup>은 일반식(I) 중의 R<sup>7</sup>과 동일한 의미이며, 바람직한 형태도 같다.
- [0091] 일반식(II-2) 중의 R<sup>14</sup>는 수소원자, 할로겐원자, 알킬기, 아릴기 또는 헤테로환기를 나타내고, R<sup>14</sup>의 바람직한

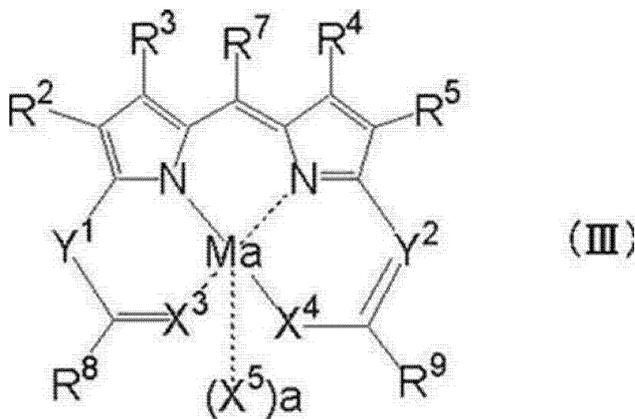
범위는 상기 R<sup>7</sup>의 바람직한 범위와 같다. R<sup>14</sup>가 더욱 치환가능한 기일 경우에는 상술한 치환기 R 중 어느 하나로 치환되어 있어도 좋고, 2개 이상의 치환기로 치환되어 있을 경우에는 이들 치환기는 같거나 달라도 좋다.

[0092] 일반식(II-2) 중의 Ma는 금속 또는 금속 화합물을 나타내고, 상술한 특정 착체를 구성하는 금속원자 또는 금속 화합물과 동일한 의미이며, 그 바람직한 범위도 같다.

[0093] 일반식(II-2) 중의 R<sup>8</sup>과 R<sup>9</sup>, R<sup>9</sup>와 R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>과 R<sup>12</sup>, R<sup>12</sup>와 R<sup>13</sup>은 각각 독립적으로 서로 결합해서 5원, 6원 또는 7원의 포화환 또는 불포화환을 형성하고 있어도 좋다. 형성되는 포화환 또는 불포화환으로서는 일반식(I) 중의 R<sup>1</sup>과 R<sup>2</sup>, R<sup>2</sup>와 R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>와 R<sup>5</sup>, 및 R<sup>5</sup>와 R<sup>6</sup>으로 형성되는 포화환 또는 불포화환과 동일한 의미이며, 바람직한 예도 같다.

[0094] -일반식(III)으로 표시되는 화합물-

[0095] 본 발명에 있어서의 특정 착체로서는 하기 일반식(III)으로 표시되는 화합물인 것이 바람직한 예의 하나이다.



[0096]

[0097] 상기 일반식(III) 중, R<sup>2</sup>~R<sup>5</sup>는 각각 독립적으로 수소원자 또는 치환기를 나타낸다. R<sup>7</sup>은 수소원자, 할로젠원자, 알킬기, 아릴기 또는 헤테로환기를 나타낸다. Ma는 금속원자 또는 금속 화합물을 나타내고, X<sup>3</sup>은 NR(R은 수소원자, 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 헤테로환기, 아실기, 알킬술폰닐기, 아릴술폰닐기를 나타냄), 질소원자, 산소원자 또는 황원자를 나타내고, X<sup>4</sup>는 NRa(Ra는 수소원자, 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 헤테로환기, 아실기, 알킬술폰닐기 또는 아릴술폰닐기를 나타냄), 산소원자 또는 황원자를 나타내고, Y<sup>1</sup>은 NRc(Rc은 수소원자, 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 헤테로환기, 아실기, 알킬술폰닐기 또는 아릴술폰닐기를 나타냄), 질소원자 또는 탄소원자를 나타내고, Y<sup>2</sup>는 질소원자 또는 탄소원자를 나타내고, R<sup>8</sup> 및 R<sup>9</sup>는 각각 독립적으로 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 헤테로환기, 알콕시기, 아릴옥시기, 알킬아미노기, 아릴아미노기 또는 헤테로환 아미노기를 나타낸다. R<sup>8</sup>과 Y<sup>1</sup>은 서로 결합해서 5원, 6원 또는 7원의 환을 형성하고 있어도 좋고, R<sup>9</sup>와 Y<sup>2</sup>는 서로 결합해서 5원, 6원 또는 7원의 환을 형성하고 있어도 좋다. X<sup>5</sup>는 Ma와 결합가능한 기를 나타내고, a는 0, 1 또는 2를 나타낸다.

[0098] 일반식(III) 중의 R<sup>2</sup>와 R<sup>3</sup>, 및 R<sup>4</sup>와 R<sup>5</sup>는 각각 독립적으로 서로 결합해서 5원, 6원 또는 7원의 포화환 또는 불포화환을 형성하고 있어도 좋다. 형성되는 포화환 또는 불포화환으로서는 일반식(I) 중의 R<sup>2</sup>와 R<sup>3</sup>, 및 R<sup>4</sup>와 R<sup>5</sup>로 형성되는 포화환 또는 불포화환과 동일한 의미이며, 바람직한 예도 같다.

[0099] 일반식(III) 중의 R<sup>2</sup>~R<sup>5</sup> 및 R<sup>7</sup>은 일반식(I) 중의 R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>과 동일한 의미이며, 바람직한 형태도 같다.

[0100] 일반식(III) 중의 Ma는 금속 또는 금속 화합물을 나타내고, 상술한 특정 착체를 구성하는 금속원자 또는 금속 화합물과 동일한 의미이며, 그 바람직한 범위도 같다.

[0101] 일반식(III) 중, R<sup>8</sup> 및 R<sup>9</sup>는 각각 독립적으로 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~36개, 보다 바람직하게는 1~12개의 직쇄, 분기쇄 또는 환상 알킬기이고, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, 헥실기, 2-에틸헥실기, 도데실기, 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 1-아다만틸기),

알케닐기(바람직하게는 탄소수 2~24개, 보다 바람직하게는 2~12개의 알케닐기이고, 예를 들면 비닐기, 알릴기, 3-부텐-1-일기), 아릴기(바람직하게는 탄소수 6~36개, 보다 바람직하게는 6~18개의 아릴기이고, 예를 들면 페닐기, 나프틸기), 헤테로환기(바람직하게는 탄소수 1~24개, 보다 바람직하게는 1~12개의 헤테로환기이고, 예를 들면 2-티에닐기, 4-피리딜기, 2-푸릴기, 2-피리미디닐기, 1-피리딜기, 2-벤조티아졸릴기, 1-이미다졸릴기, 1-피라졸릴기, 벤조트리아졸-1-일기), 알콕시기(바람직하게는 탄소수 1~36개, 보다 바람직하게는 1~18개의 알콕시기이고, 예를 들면 메톡시기, 에톡시기, 프로필옥시기, 부톡시기, 헥실옥시기, 2-에틸헥실옥시기, 도데실옥시기, 시클로헥실옥시기), 아릴옥시기(바람직하게는 탄소수 6~24개, 보다 바람직하게는 1~18개의 아릴옥시기이고, 예를 들면 페녹시기, 나프틸옥시기), 알킬아미노기(바람직하게는 탄소수 1~36개, 보다 바람직하게는 1~18개의 알킬아미노기이고, 예를 들면 메틸아미노기, 에틸아미노기, 프로필아미노기, 부틸아미노기, 헥실아미노기, 2-에틸헥실아미노기, 이소프로필아미노기, t-부틸아미노기, t-옥틸아미노기, 시클로헥실아미노기, N,N-디에틸아미노기, N,N-디프로필아미노기, N,N-디부틸아미노기, N-메틸-N-에틸아미노기), 아릴아미노기(바람직하게는 탄소수 6~36개, 보다 바람직하게는 6~18개의 아릴 아미노기이고, 예를 들면 페닐아미노기, 나프틸아미노기, N,N-디페닐아미노기, N-에틸-N-페닐아미노기) 또는 헤테로환 아미노기(바람직하게는 탄소수 1~24개, 보다 바람직하게는 1~12개의 헤테로환 아미노기이고, 예를 들면 2-아미노피롤기, 3-아미노피라졸기, 2-아미노피리딘기, 3-아미노피리딘기)를 나타낸다.

[0102] 일반식(III) 중,  $R^8$  및  $R^9$ 로 표시되는 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 헤테로환기, 알콕시기, 아릴옥시기, 알킬아미노기, 아릴아미노기 또는 헤테로환 아미노기가 더욱 치환가능한 기일 경우에는 상기 치환기 R 중 어느 하나로 치환되어 있어도 좋고, 2개 이상의 치환기로 치환되어 있을 경우에는 이들 치환기는 같거나 달라도 좋다.

[0103] 일반식(III) 중,  $X^3$ 은 NR, 질소원자, 산소원자 또는 황원자를 나타내고,  $X^4$ 는 NRa, 산소원자 또는 황원자를 나타내고, R과 Ra는 각각 독립적으로 수소원자, 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~36개, 보다 바람직하게는 1~12개의 직쇄, 분기쇄 또는 환상 알킬기이고, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, 헥실기, 2-에틸헥실기, 도데실기, 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 1-아다만틸기), 알케닐기(바람직하게는 탄소수 2~24개, 보다 바람직하게는 2~12개의 알케닐기이고, 예를 들면 비닐기, 알릴기, 3-부텐-1-일기), 아릴기(바람직하게는 탄소수 6~36개, 보다 바람직하게는 6~18개의 아릴기이고, 예를 들면 페닐기, 나프틸기), 헤테로환기(바람직하게는 탄소수 1~24개, 보다 바람직하게는 1~12개의 헤테로환기이고, 예를 들면 2-티에닐기, 4-피리딜기, 2-푸릴기, 2-피리미디닐기, 1-피리딜기, 2-벤조티아졸릴기, 1-이미다졸릴기, 1-피라졸릴기, 벤조트리아졸-1-일기), 아실기(바람직하게는 탄소수 1~24개, 보다 바람직하게는 2~18개의 아실기이고, 예를 들면 아세틸기, 피발로일기, 2-에틸헥실기, 벤조일기, 시클로헥사노일기), 알킬술폰닐기(바람직하게는 탄소수 1~24개, 보다 바람직하게는 1~18개의 알킬술폰닐기이고, 예를 들면 메틸술폰닐기, 에틸술폰닐기, 이소프로필술폰닐기, 시클로헥실술폰닐기), 아릴술폰닐기(바람직하게는 탄소수 6~24개, 보다 바람직하게는 6~18개의 아릴술폰닐기이고, 예를 들면 페닐술폰닐기, 나프틸술폰닐기)를 나타낸다.

[0104] 상기 R과 Ra의 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 헤테로환기, 아실기, 알킬술폰닐기, 아릴술폰닐기는 상기 치환기 R 중 어느 하나로 더 치환되어 있어도 좋고, 복수의 치환기로 치환되어 있을 경우에는 이들 치환기는 같거나 달라도 좋다.

[0105] 일반식(III) 중,  $Y^1$ 은 NRc, 질소원자 또는 탄소원자를 나타내고,  $Y^2$ 는 질소원자 또는 탄소원자를 나타내고, Rc은 상기  $X^3$ 에 있어서의 R과 동일한 의미이다.

[0106] 일반식(III) 중,  $R^8$ 과  $Y^1$ 이 서로 결합하여  $R^8$ ,  $Y^1$  및 탄소원자와 함께 5원환 (예를 들면, 시클로펜탄, 피롤리딘, 테트라히드로푸란, 디옥솔란, 테트라히드로티오펜, 피롤, 푸란, 티오펜, 인돌, 벤조푸란, 벤조티오펜), 6원환 (예를 들면, 시클로헥산, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린, 테트라히드로피란, 디옥산, 펜타메틸렌술폰피드, 디티안, 벤젠, 피페리딘, 피페라진, 피리다진, 퀴놀린, 퀴나졸린) 또는 7원환(예를 들면, 시클로헵탄, 헥사메틸렌이민)을 형성해도 좋다.

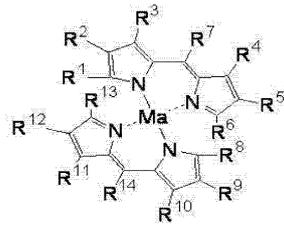
[0107] 일반식(III) 중,  $R^9$ 와  $Y^2$ 가 서로 결합하여  $R^8$ ,  $Y^1$ , 및 탄소원자와 함께 5원, 6원 또는 7원의 환을 형성하고 있어도 좋다. 형성되는 5원, 6원, 및 7원의 환은 상기  $R^8$ 과  $Y^1$  및 탄소원자로 형성되는 환 중의 1개의 결합이 이중 결합으로 변화된 환을 들 수 있다.

[0108] 일반식(III) 중,  $R^8$ 과  $Y^1$ , 및  $R^9$ 와  $Y^2$ 가 결합해서 형성하는 5원, 6원, 및 7원의 환이 더욱 치환가능한 환일 경우

에는 상기 치환기 R 중 어느 하나에서 설명한 기로 치환되어 있어도 좋고, 2개 이상의 치환기로 치환되어 있을 경우에는 이들 치환기는 같거나 달라도 좋다.

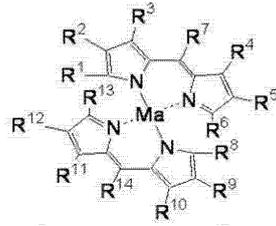
- [0109] 일반식(III) 중,  $X^5$ 는 Ma와 결합가능한 기를 나타내고, 상기 일반식(II-1)에 있어서의  $X^1$ 과 동일한 기를 들 수 있다.
- [0110] a는 0, 1 또는 2를 나타낸다.
- [0111] 일반식(III)으로 표시되는 화합물의 바람직한 형태를 이하에 나타낸다.
- [0112] 즉,  $R^2 \sim R^5$ ,  $R^7$  및 Ma는 각각 일반식(I)으로 표시되는 화합물과 금속원자 또는 금속 화합물을 포함하는 착체의 바람직한 형태이며,  $X^3$ 은 NR(R은 수소원자, 알킬기), 질소원자 또는 산소원자이며,  $X^4$ 는 NRa(Ra는 수소원자, 알킬기, 헤테로환기) 또는 산소원자이며,  $Y^1$ 은 NRc(Rc는 수소원자 또는 알킬기), 질소원자 또는 탄소원자이며,  $Y^2$ 는 질소원자 또는 탄소원자이며,  $X^5$ 는 산소원자를 통해서 결합하는 기이며,  $R^8$  및  $R^9$ 는 각각 독립적으로 알킬기, 아릴기, 헤테로환기, 알콕시기 또는 알킬아미노기를 나타내거나,  $R^8$ 과  $Y^1$ 이 서로 결합해서 5원 또는 6원환을 형성하고,  $R^9$ 와  $Y^2$ 가 서로 결합해서 5원, 6원환을 형성하고, a는 0 또는 1로 표시되는 형태이다.
- [0113] 일반식(III)으로 표시되는 화합물의 보다 바람직한 형태를 이하에 나타낸다.
- [0114] 즉,  $R^2 \sim R^5$ ,  $R^7$ , Ma는 각각 일반식(I)으로 표시되는 화합물과 금속원자 또는 금속 화합물을 포함하는 착체의 바람직한 형태이며,  $X^3$  및  $X^4$ 는 산소원자이며,  $Y^1$ 은 NH이며,  $Y^2$ 는 질소원자이며,  $X^5$ 는 산소원자를 통해서 결합하는 기이며,  $R^8$  및  $R^9$ 는 각각 독립적으로 알킬기, 아릴기, 헤테로환기, 알콕시기 또는 알킬아미노기를 나타내거나,  $R^8$ 과  $Y^1$ 이 서로 결합해서 5원 또는 6원환을 형성하고,  $R^9$ 와  $Y^2$ 가 서로 결합해서 5원, 6원환을 형성하고, a는 0 또는 1로 표시되는 형태이다.

[0115] 이하에, 본 발명에 있어서의 특정 착체의 구체예를 나타내지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.



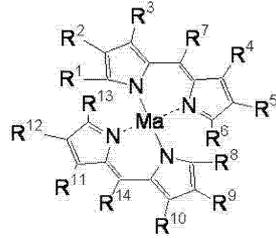
화합물 번호	R <sup>1</sup> =R <sup>3</sup> =R <sup>5</sup> =R <sup>13</sup>	R <sup>2</sup> =R <sup>4</sup> =R <sup>6</sup> =R <sup>12</sup>	R <sup>7</sup> =R <sup>8</sup> =R <sup>10</sup> =R <sup>11</sup>	R <sup>9</sup> =R <sup>14</sup>	Ma
Ia-3	-NH <sub>2</sub>		-CH <sub>3</sub>	-H	Zn
Ia-4	-NH <sub>2</sub>		-CH <sub>3</sub>	-H	V=O
Ia-5	-NHCOCH <sub>3</sub>		-CH <sub>3</sub>	-H	Zn
Ia-6	-NHCOCH <sub>3</sub>		-CH <sub>3</sub>	-H	Cu
Ia-7	-NHCOCH <sub>3</sub>		-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	Zn
Ia-8	-NHCOCH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> COOH		-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	Zn
Ia-9	-NHCOCH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> COOH		-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	Zn
Ia-10	-NHCOCH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> COOH		-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (iso)	-H	Zn
Ia-11	-NHCOCH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> COOH		-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (iso)	-CH <sub>3</sub>	Zn
Ia-12	-NHCOCH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> COOH		-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (t)	-H	Cu

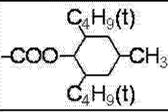
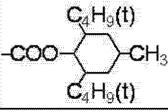
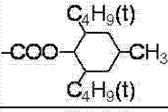
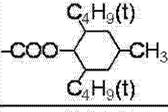
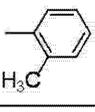
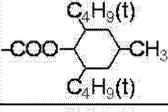
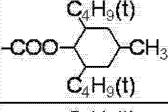
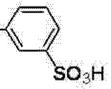
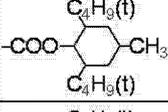
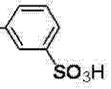
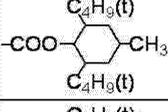
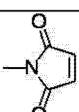
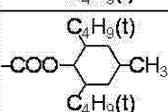
[0116]



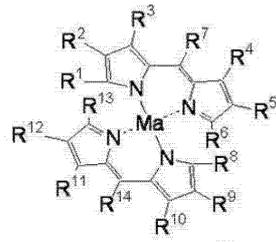
화합물 번호	R <sup>1</sup> -R <sup>6</sup> -R <sup>8</sup> -R <sup>13</sup>	R <sup>2</sup> -R <sup>3</sup> -R <sup>9</sup> -R <sup>12</sup>	R <sup>3</sup> -R <sup>4</sup> -R <sup>10</sup> -R <sup>11</sup>	R <sup>7</sup> -R <sup>14</sup>	Ma
Ia-13	-NH <sub>2</sub>		-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (t)	-CH <sub>3</sub>	Zn
Ia-14	-NH <sub>2</sub>		-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (t)	-H	Zn
Ia-15	-NH <sub>2</sub>			-H	Zn
Ia-16	-NHCOCH <sub>3</sub>			-CH <sub>3</sub>	Cu
Ia-17	-NH <sub>2</sub>			-H	Zn
Ia-18	-NH <sub>2</sub>			-H	Cu
Ia-19	-NH <sub>2</sub>			-H	V=O
Ia-20	-NH <sub>2</sub>			-CH <sub>3</sub>	Zn
Ia-21	-NHCOCH <sub>3</sub>			-CH <sub>3</sub>	Zn
Ia-22	-NHCOCH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> COOH			-H	Zn

[0117]



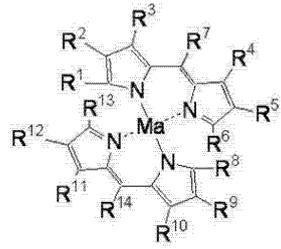
화합물 번호	$R^1=R^6=R^8=R^{13}$	$R^2=R^5=R^9=R^{12}$	$R^3=R^4=R^{10}=R^{11}$	$R^7=R^{14}$	Ma
Ia-23	$\text{-NHCOCH}_2\text{OCH}_2\text{COOH}$	$\text{-COO}$ -  - $\text{CH}_3$		$\text{-CH}_3$	Zn
Ia-24	$\text{-NHCOCH}_2\text{OCH}_2\text{COOH}$	$\text{-COO}$ -  - $\text{CH}_3$		$\text{-CH}_3$	Cu
Ia-25	$\text{-NHCOCH}_2\text{OCH}_2\text{COOH}$	$\text{-COO}$ -  - $\text{CH}_3$		$\text{-CH}_3$	Zn
Ia-26	$\text{-NHCOCH}_2\text{OCH}_2\text{COOH}$	$\text{-COO}$ -  - $\text{CH}_3$		$\text{-CH}_3$	Zn
Ia-27	$\text{-NHCO}$ - 	$\text{-COO}$ -  - $\text{CH}_3$	$\text{-CH}_3$	$\text{-H}$	Cu
Ia-28	$\text{-NHCO}$ - 	$\text{-COO}$ -  - $\text{CH}_3$	$\text{-CH}_3$	$\text{-CH}_3$	Zn
Ia-29	$\text{-NHCO}$ - 	$\text{-COO}$ -  - $\text{CH}_3$	$\text{-CH}_3$	$\text{-CH}_3$	Cu
Ia-30	$\text{-NHCO}$ - 	$\text{-COO}$ -  - $\text{CH}_3$	$\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$	$\text{-CH}_3$	Cu
Ia-31		$\text{-COO}$ -  - $\text{CH}_3$		$\text{-CH}_3$	Zn

[0118]



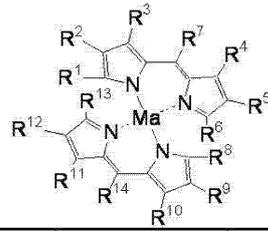
화학물 번호	$R^1=R^2=R^8=R^{13}$	$R^2=R^7=R^9=R^{12}$	$R^3=R^4=R^{10}=R^{11}$	$R^7=R^{14}$	Ma
Ia-32				-CH <sub>3</sub>	Zn
Ia-33	-NHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	Zn
Ia-34			-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	Zn
Ia-35				-CH <sub>3</sub>	Zn
Ia-36				-CH <sub>3</sub>	Zn
Ia-37				-CH <sub>3</sub>	Zn
Ia-38	-Cl			-CH <sub>3</sub>	Cu
Ia-39	-S-CH <sub>2</sub> COOH			-CH <sub>3</sub>	Cu
Ia-40			-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	Cu

[0119]



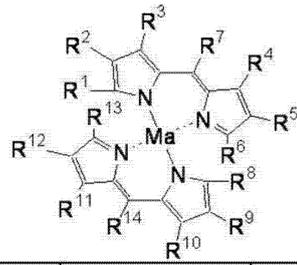
화합물 번호	$R^1=R^6=R^8=R^{13}$	$R^2=R^5=R^9=R^{12}$	$R^3=R^4=R^{10}=R^{11}$	$R^7=R^{14}$	Ma
Ia-41			-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	V=O
Ia-42	-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	V=O
Ia-43	-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>			-CH <sub>3</sub>	Cu
Ia-44				-CH <sub>3</sub>	Cu
Ia-45	-CH <sub>3</sub>		-CH <sub>3</sub>	-H	Cu
Ia-46	-CH <sub>3</sub>		-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	Zn
Ia-47	-CH <sub>3</sub>		-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	Cu
Ia-48	-CH <sub>3</sub>		-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	Ni
Ia-49	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (t)		-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	Zn

[0120]



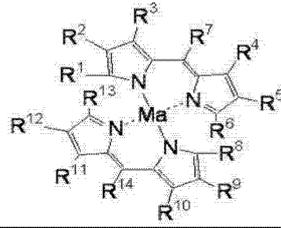
화합물 번호	$R^1=R^6=R^8=R^{13}$	$R^2=R^5=R^9=R^{12}$	$R^3=R^4=R^{10}=R^{11}$	$R^7=R^{14}$	Ma
1a-50	$-C_4H_9(t)$		$-CH_3$	$-CH_3$	Pd
1a-51	$-CH_2CH_2COOH$		$-CH_3$	$-CH_3$	Zn
1a-52	$-CH_2CH_2COOH$			$-CH_3$	Zn
1a-53	$-CH_3$			$-CH_3$	Zn
1a-54	$-CH_3$			$-CH_3$	Zn
1a-55	$-CH_3$			$-CH_3$	Cu
1a-56	$-CH_3$				Zn
1a-57			$-CH_3$	$-H$	Zn
1a-58			$-CH_3$	$-CH_3$	Zn
1a-59				$-CH_3$	Zn

[0121]



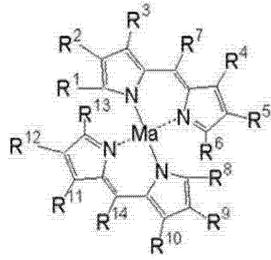
화합물 번호	$R^1=R^6=R^8=R^{13}$	$R^2=R^5=R^9=R^{12}$	$R^3=R^4=R^{10}=R^{11}$	$R^7=R^{14}$	Ma
Ia-60		$\text{C}_6\text{H}_{13}$ $\text{COOCH}_2\text{-CHC}_6\text{H}_{17}$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-}$	$\text{-CH}_3$	Zn
Ia-61		$\text{C}_2\text{H}_5$ $\text{COOCH}_2\text{-CHC}_4\text{H}_9$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-}$	$\text{-CH}_3$	Zn
Ia-62		$\text{C}_4\text{H}_9(t)$ $\text{-COO-}$ $\text{-CH}_2$ $\text{C}_4\text{H}_9(t)$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-}$	$\text{-CH}_3$	Zn
Ia-63	$\text{-CH}_3$	$\text{C}_4\text{H}_9(t)$ $\text{-COO-}$ $\text{-CH}_2$ $\text{C}_4\text{H}_9(t)$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-}$	$\text{-CH}_3$	Cu
Ia-67	$\text{-NH}_2$	$\text{-CN}$	$\text{-CH}_3$	$\text{-H}$	Zn
Ia-68	$\text{-NHCOCH}_3$	$\text{-CN}$	$\text{-CH}_3$	$\text{-CH}_3$	Zn
Ia-69	$\text{-CH}_3$	$\text{-CN}$	$\text{-CH}_3$	$\text{-CH}_3$	Zn
Ia-70	$\text{-CH}_3$	$\text{-CN}$		$\text{-CH}_3$	Zn

[0122]



화합물 번호	$R^1=R^5=R^9=R^{13}$	$R^2=R^6=R^{10}=R^{12}$	$R^3=R^4=R^{11}=R^{14}$	$R^7=R^{14}$	Ma
1a-71	$-C_{13}H_{27}$	$-CN$	$-CH_3$		Cu
1a-72	$-NH_2$	$-CN$	$-CF_3$		Cu
1a-73	$-NHCOCH_2OCH_2COOH$	$-CN$	$-CF_3$		Cu
1a-74	$-NHCO-CHO-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_2$	$-CN$	$-CF_3$	$-CH_3$	Zn
1a-75	$-CO-N(CH_2CH_2OCH_3)_2$	$-CN$	$-C_3H_7(\text{iso})$	$-CH_3$	Zn
1a-76	$-CO-N(CH_2CH_2OCH_3)_2$	$-CN$		$-CH_3$	Zn
1a-77	$-CO-N(CH_2CH_2OCH_3)_2$	$-CN$	$-CF_3$	$-CH_3$	Zn
1a-78	$-NHCOCH_2OCH_2COOH$	$-CN$	$-CO-N(CH_2CH_2OCH_3)_2$	$-CH_3$	Zn
1a-79		$-COO-\text{C}_6\text{H}_3(\text{t})-\text{CH}_3$ $\text{C}_6\text{H}_3(\text{t})$		$-H$	Zn
1a-80		$-COO-\text{C}_6\text{H}_3(\text{t})-\text{CH}_3$ $\text{C}_6\text{H}_3(\text{t})$	$-C_4H_9(\text{t})$	$-H$	Zn
1a-81	$-C_{13}H_{27}$	$-COO-\text{C}_6\text{H}_3(\text{t})-\text{CH}_3$ $\text{C}_6\text{H}_3(\text{t})$		$-H$	Zn
1a-82	$-NHCOCH_2OCH_2COOH$	$-COOC_2H_5$	$SO_2N(CH_2CH_2OC_2H_5)_2$	$-H$	Cu
1a-83	$SO_2-N(CH_2COOH)_2$	$-COO-\text{C}_6\text{H}_3(\text{t})-\text{CH}_3$ $\text{C}_6\text{H}_3(\text{t})$	$-CH_3$	$-H$	Zn

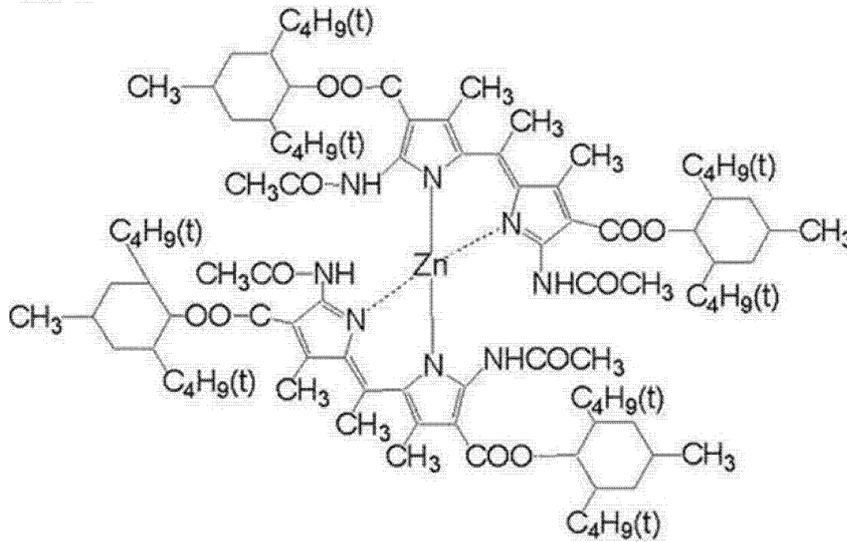
[0123]



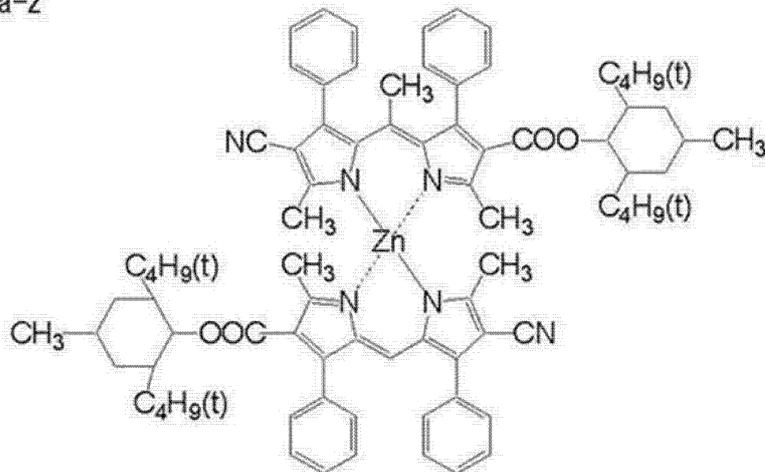
화학종 번호	$R^1=R^2=R^3=R^{13}$	$R^4=R^5=R^6=R^{12}$	$R^7=R^8=R^{10}=R^{11}$	$R^9=R^{14}$	Ma
1a-A	-NHCOCH <sub>3</sub>		-CH <sub>3</sub>		Zn

[0124]

IIa-1

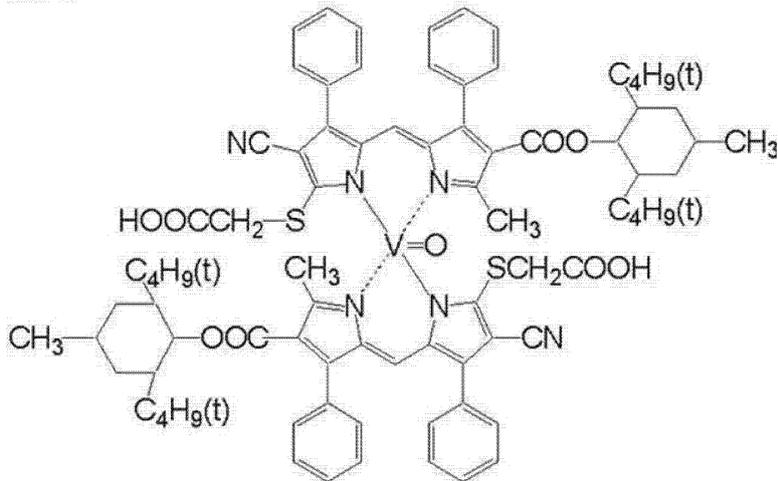


IIa-2

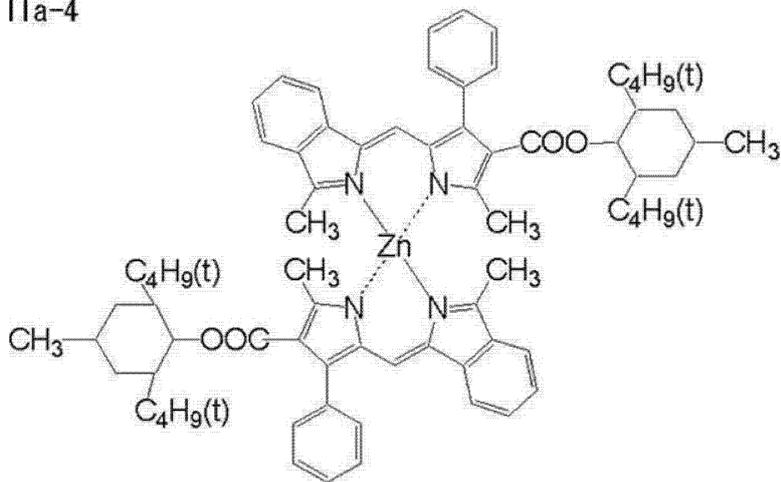


[0125]

IIa-3

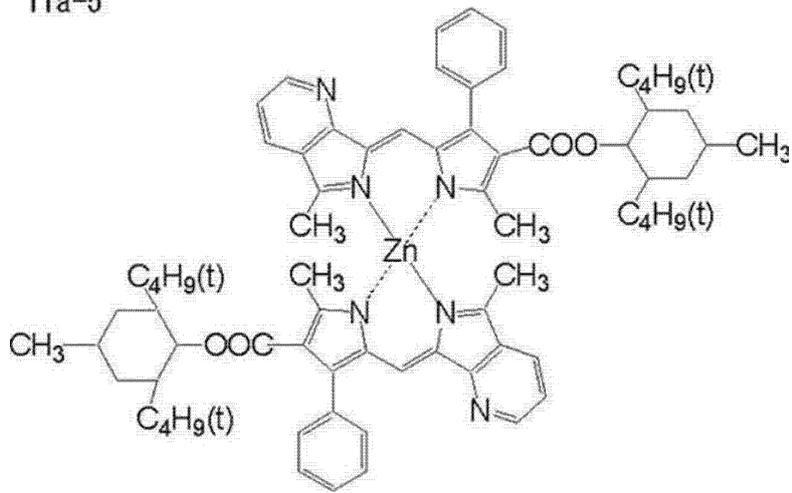


IIa-4

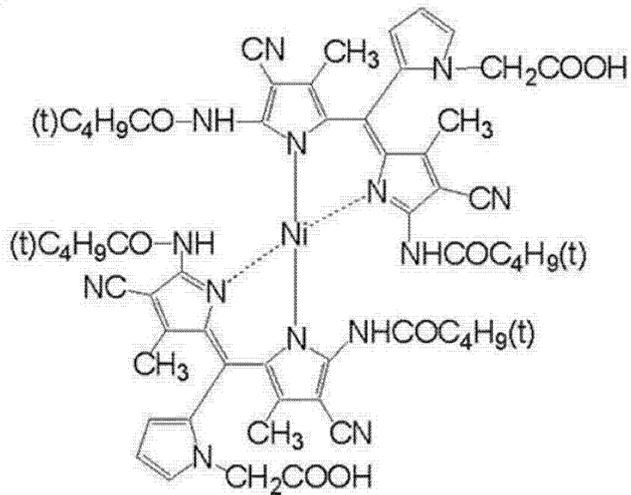


[0126]

IIa-5



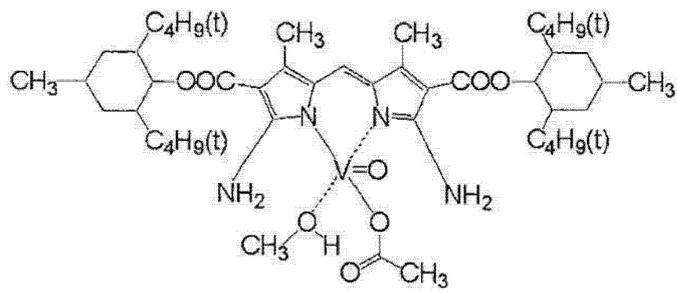
IIa-6



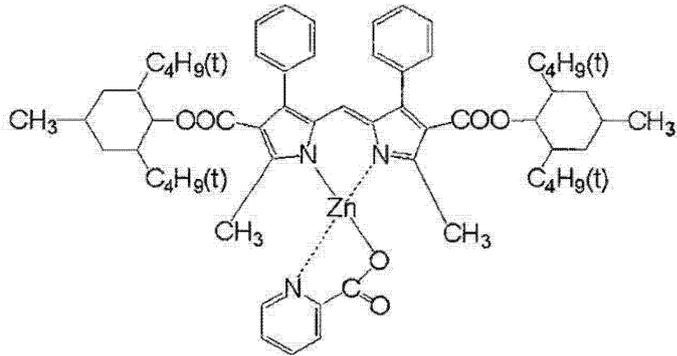
[0127]



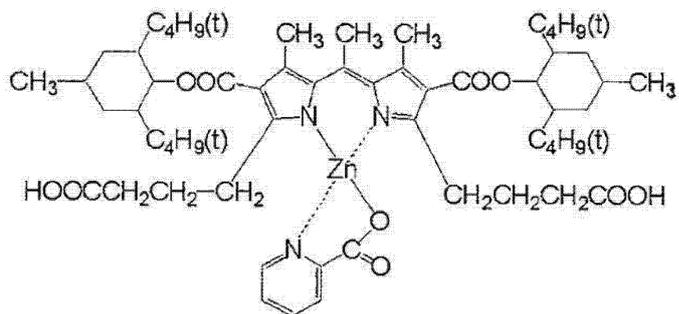
IIa-10



IIa-11

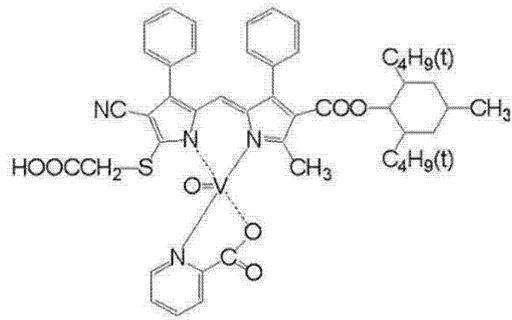


IIa-12

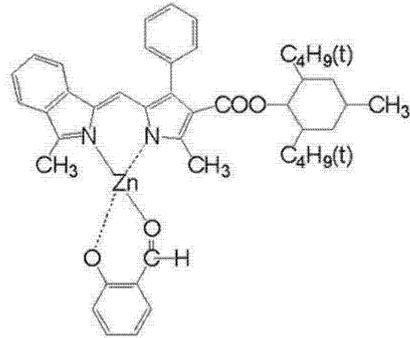


[0129]

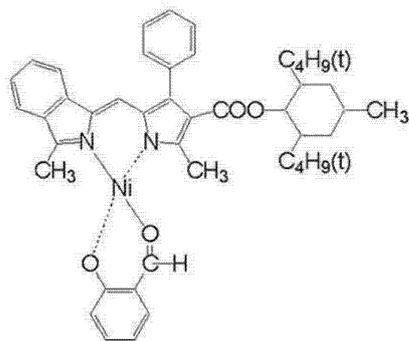
IIa-13



IIa-14

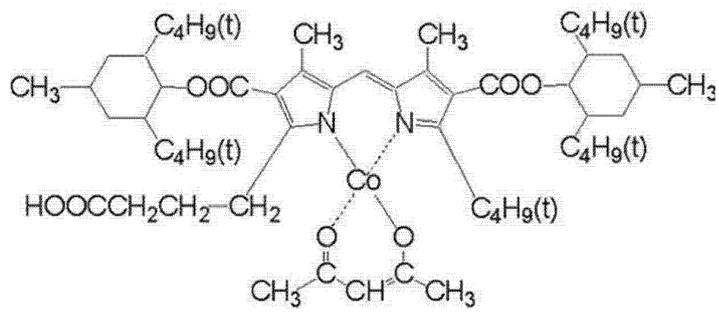


IIa-15

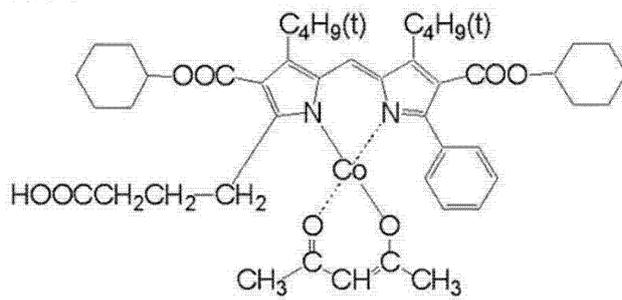


[0130]

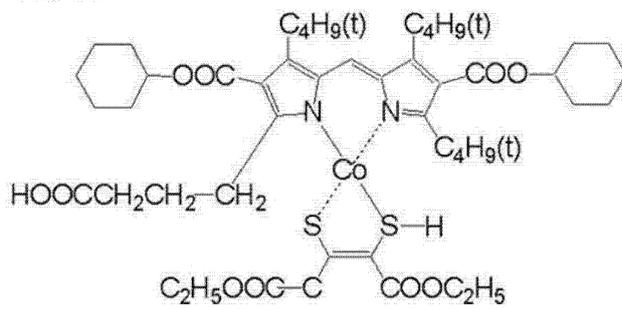
IIa-16



IIa-17

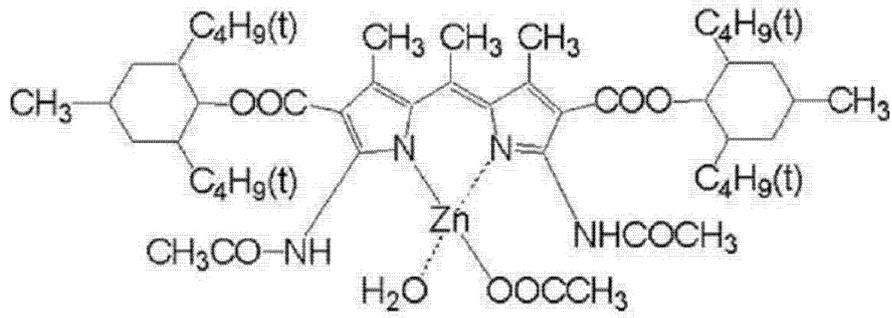


IIa-18

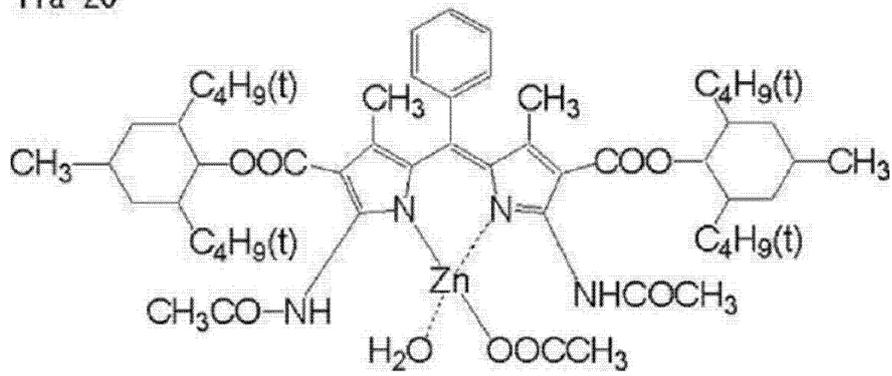


[0131]

IIa-19

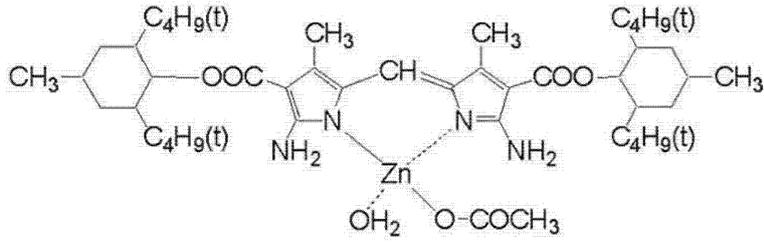


IIa-20

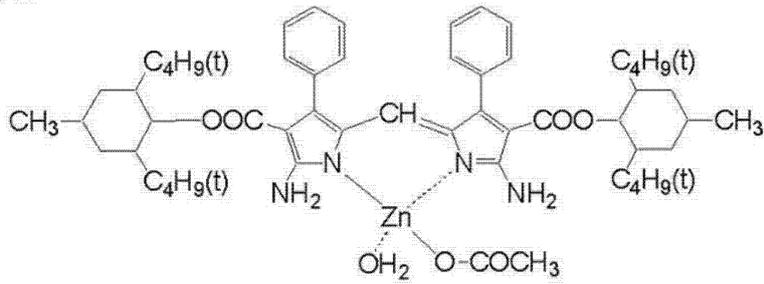


[0132]

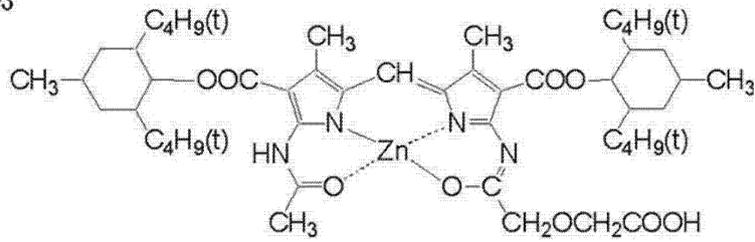
I-1



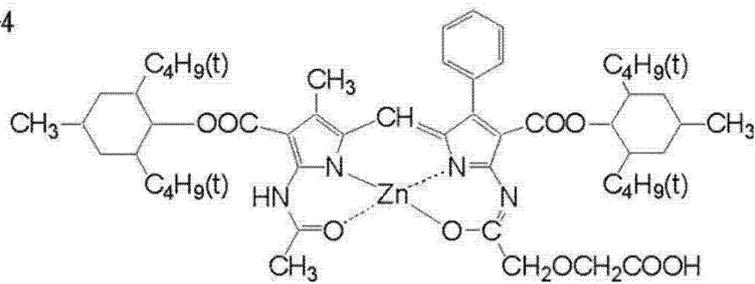
I-2



I-3

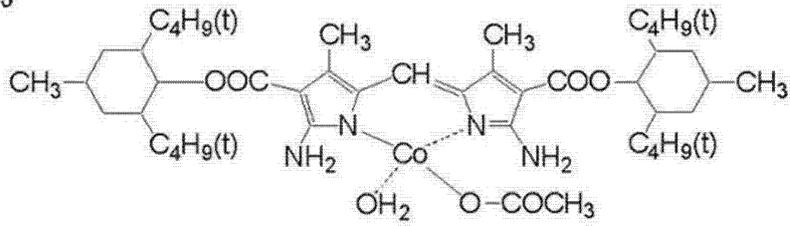


I-4

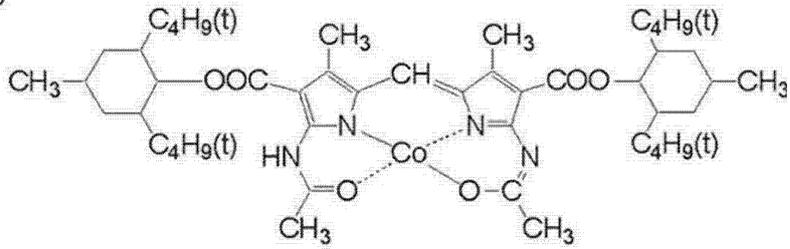


[0133]

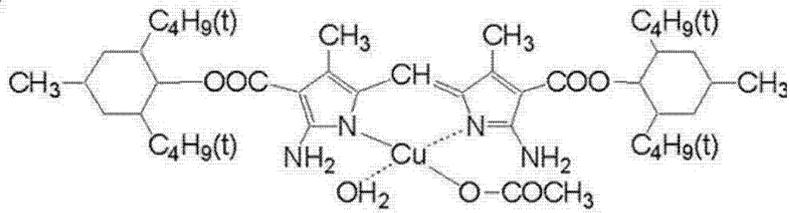
I-5



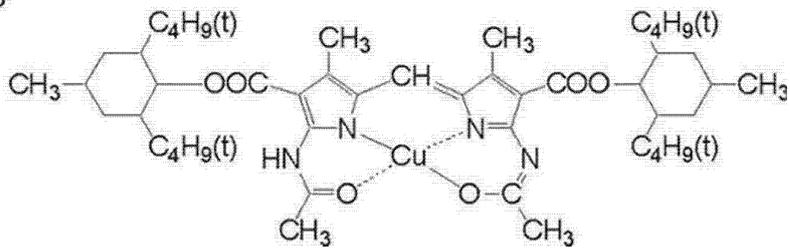
I-6



I-7

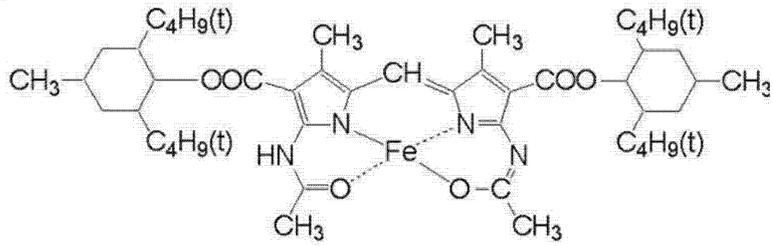


I-8

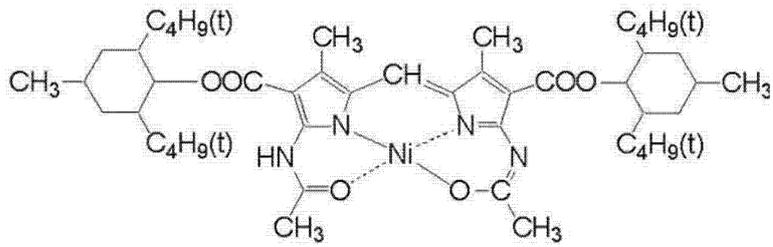


[0134]

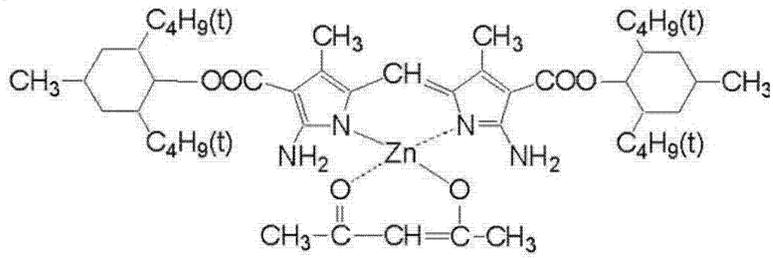
I-9



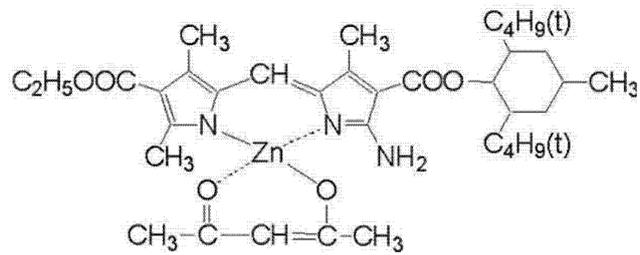
I-10



I-11

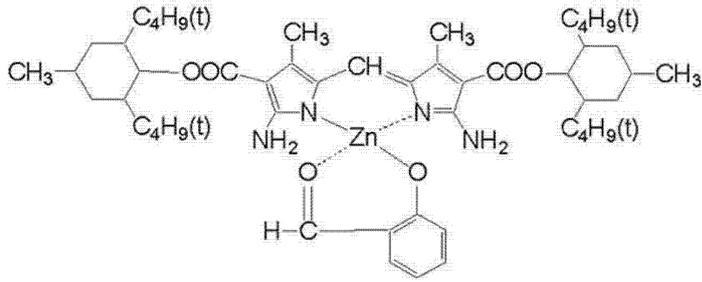


I-12

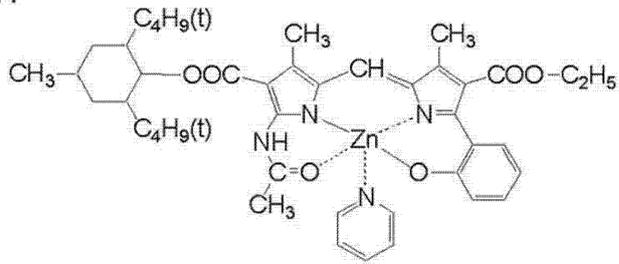


[0135]

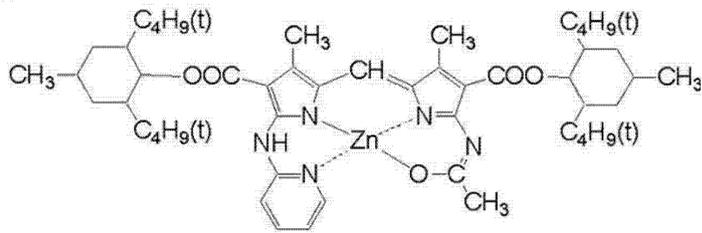
I-13



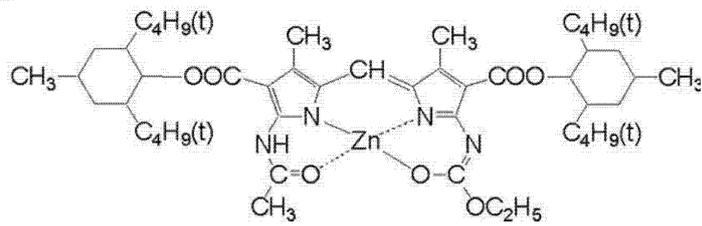
I-14



I-15

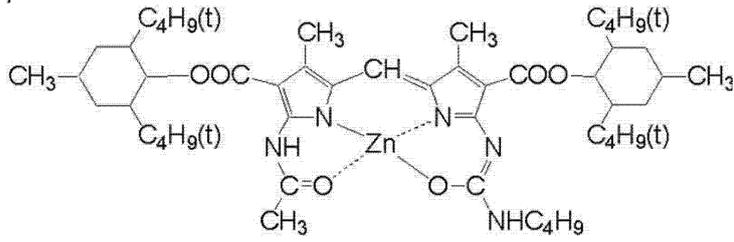


I-16

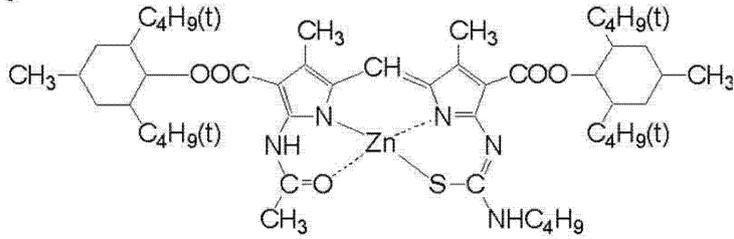


[0136]

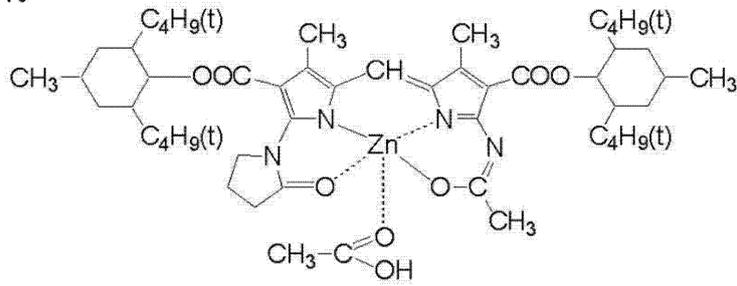
I-17



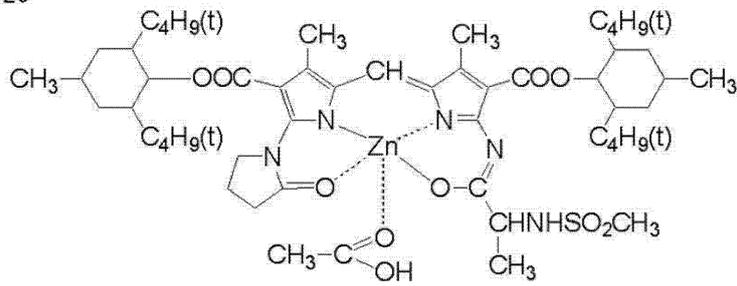
I-18



I-19

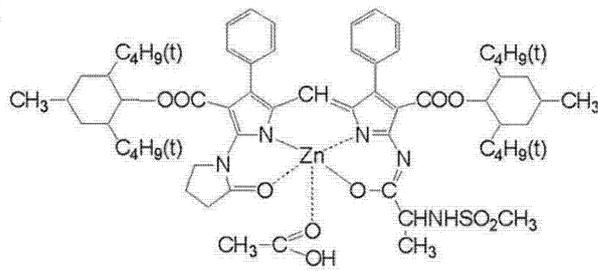


I-20

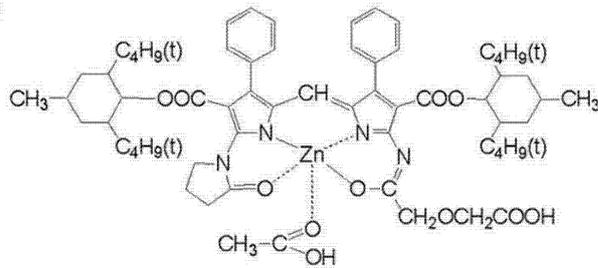


[0137]

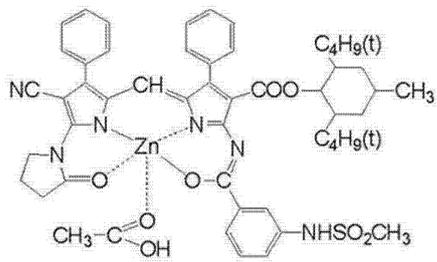
I-21



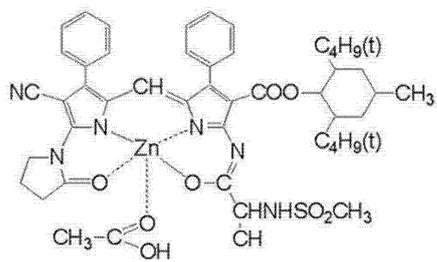
I-22



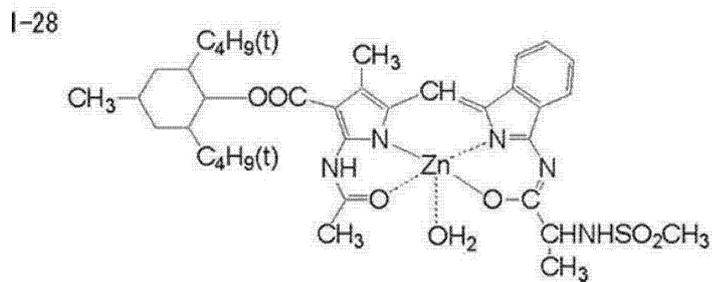
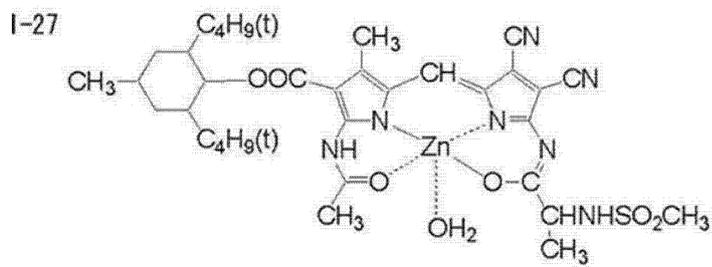
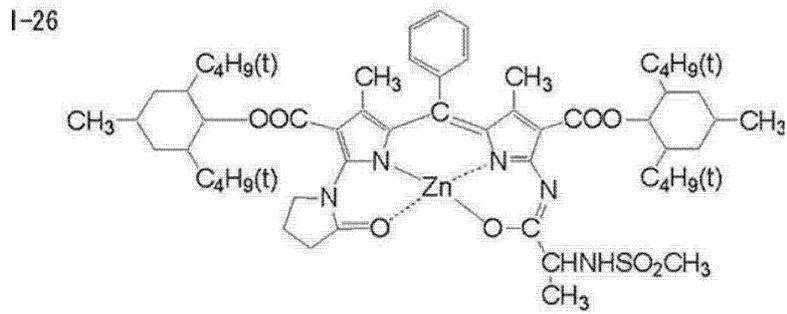
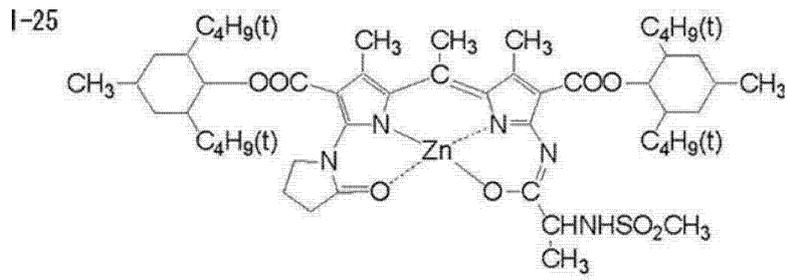
I-23



I-24

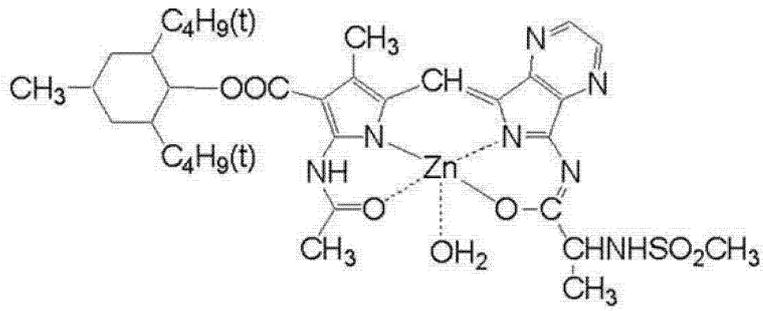


[0138]

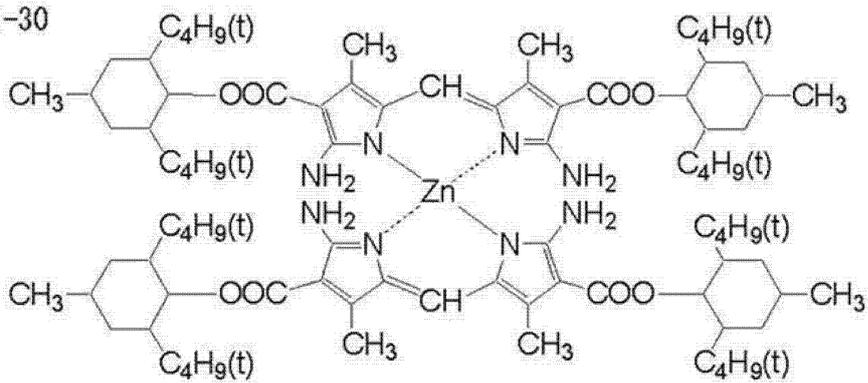


[0139]

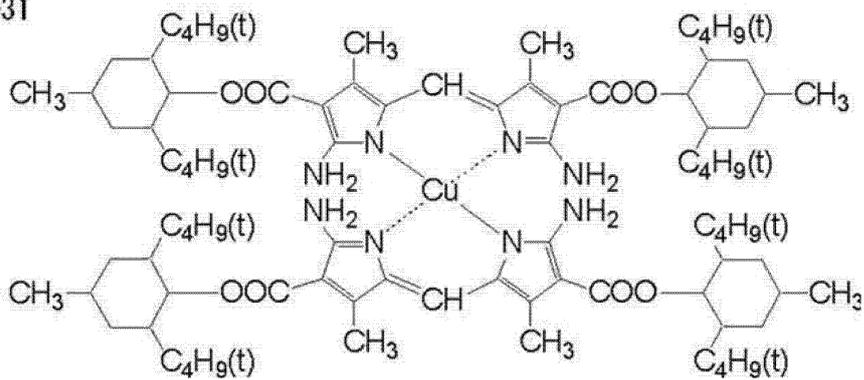
I-29



I-30

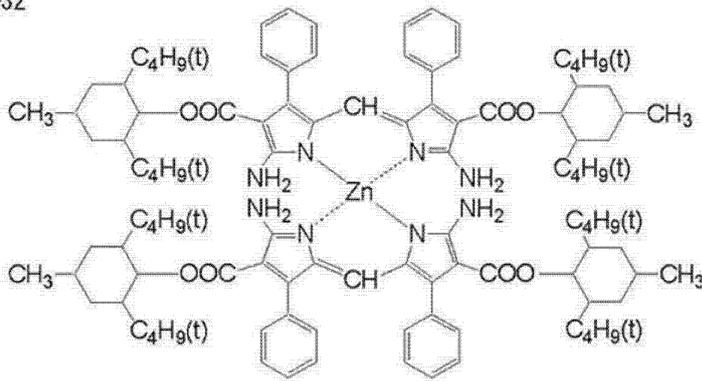


I-31

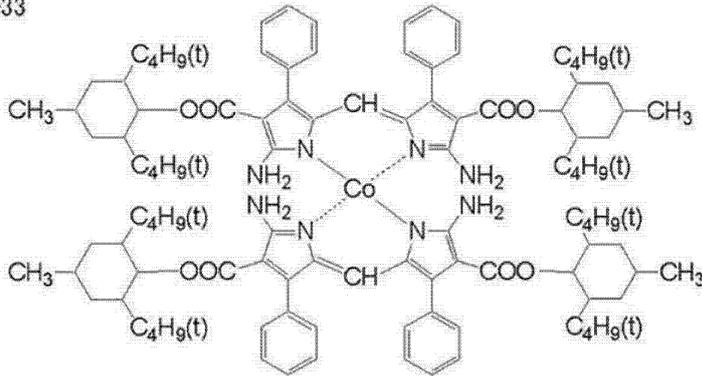


[0140]

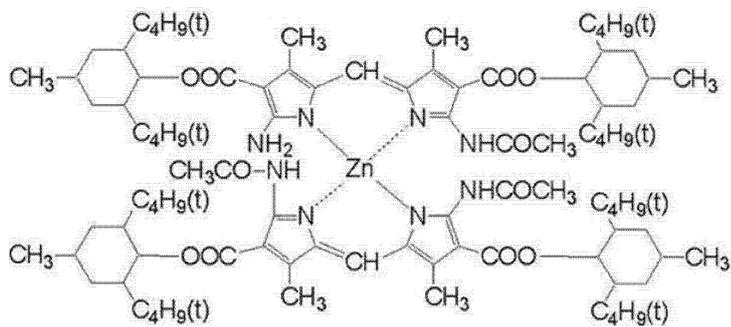
I-32



I-33

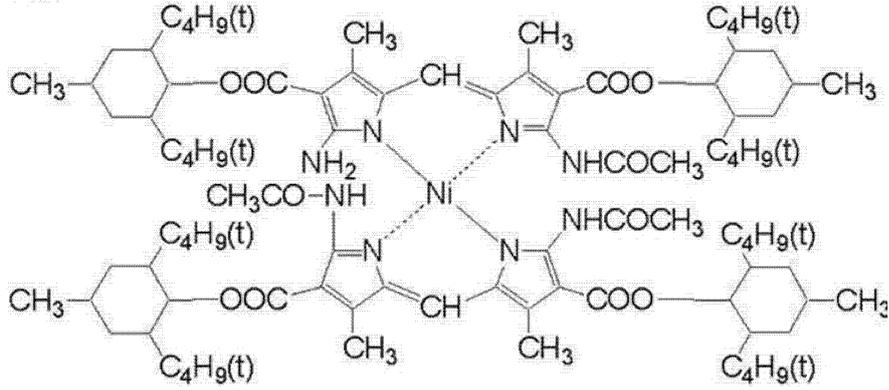


I-34

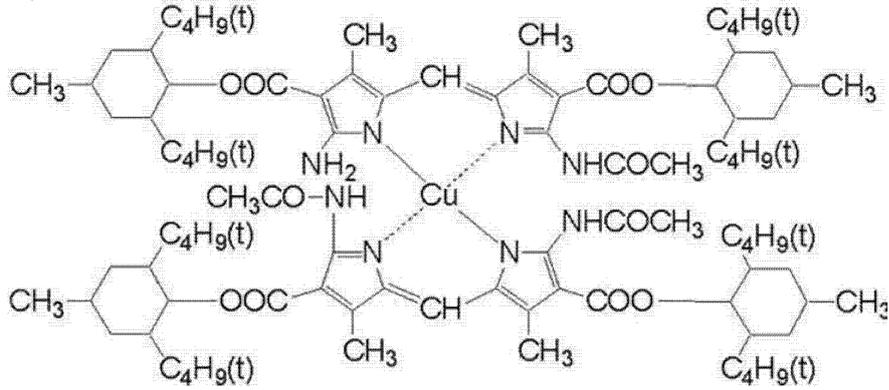


[0141]

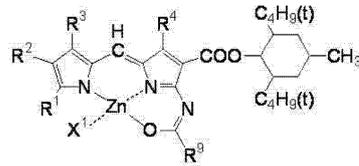
I-35



I-36

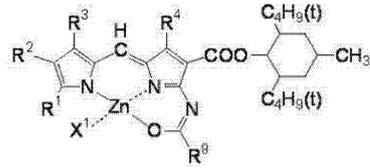


[0142]

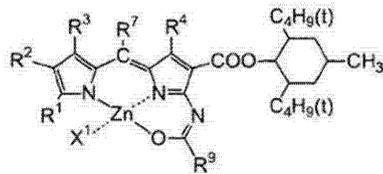


화합물 번호	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	X <sup>1</sup>
II-1	-CH <sub>3</sub>	-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
II-2	-CH <sub>3</sub>	-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CHNHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
II-3	-CH <sub>3</sub>	-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>		H <sub>2</sub> O
II-4		-COOCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>		-CH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
II-5		-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>		-CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> COOH	H <sub>2</sub> O
II-6		-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>		-CH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O

[0143]

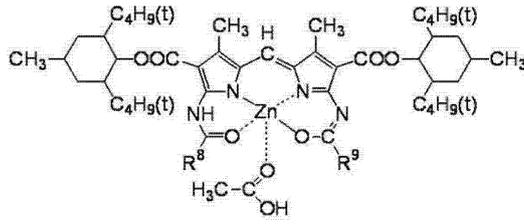


화합물 번호	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>8</sup>	X <sup>1</sup>
II-7	-CH <sub>3</sub>	-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>			-CH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
II-8		-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>			-CH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
II-9		-CN	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
II-10		-CN	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>		H <sub>2</sub> O
II-11		-CN			-CH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O



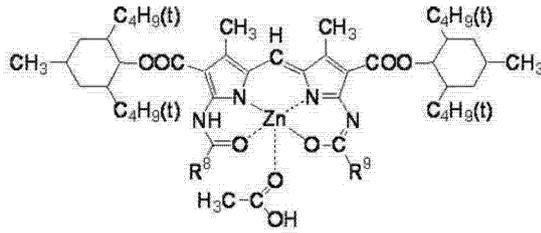
화합물 번호	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>9</sup>	X <sup>1</sup>
II-A	-CH <sub>3</sub>	-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>		-CH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O

[0144]



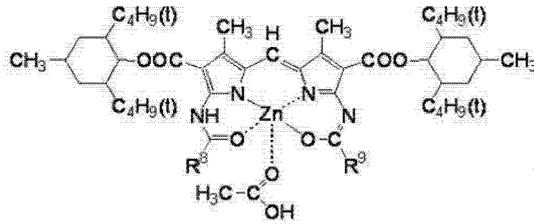
화합물 번호	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>	화합물 번호	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>
III-1	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	III-2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -CHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-CH <sub>3</sub>
III-3	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (t)	-CH <sub>3</sub>	III-4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -CHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -CHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
III-5	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (t)	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (t)	III-6		-CH <sub>3</sub>
III-7	S-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -CHCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	III-8	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>
III-9	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -CH-O-  -OCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	III-10	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -CH-O-  -SO <sub>2</sub>	-CH <sub>3</sub>
III-11	-CH-S-CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	III-12	CH <sub>3</sub> -C=CH <sub>2</sub>	-CH <sub>3</sub>
III-13	CH <sub>3</sub>   -C-COOCH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	III-14	-CO-CH-COCH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>
III-15	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>	III-16	-CH <sub>2</sub> NHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>
III-17	-CHNHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	III-18	-CHNHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>
III-19	-CHNHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-CH <sub>3</sub>	III-20	-CHNHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   CH   CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>
III-21	-CHNHSO <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>   CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	III-22	-CHNHSO <sub>2</sub> -  -CH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>
III-23	-CHNHSO <sub>2</sub> -    CH <sub>3</sub> H <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> SHN	-CH <sub>3</sub>	III-24	-CHNHSO <sub>2</sub> -N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>   CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>

[0145]



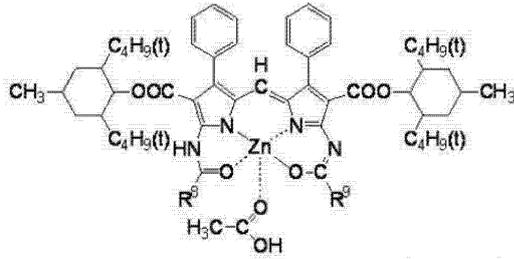
화합물 번호	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>	화합물 번호	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>
III-25		-CH <sub>3</sub>	III-26	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>
III-27		-CH <sub>3</sub>	III-28		-CH <sub>3</sub>
III-29	-CH <sub>2</sub> NHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> NHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	III-30		
III-31	-CH <sub>2</sub> NHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		III-32		-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (t)
III-33		-CH <sub>3</sub>	III-34		

[0146]



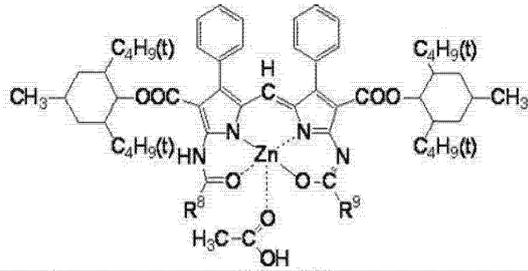
화합물 번호	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>	화합물 번호	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>
III-35		-CH <sub>3</sub>	III-36		-CH <sub>3</sub>
III-37		-CH <sub>3</sub>	III-38		-CH <sub>3</sub>
III-39		-CH <sub>3</sub>	III-40		-CH <sub>3</sub>
III-41		-CH <sub>3</sub>	III-42		-CH <sub>3</sub>
III-43		-CH <sub>3</sub>	III-44		-CH <sub>3</sub>

[0147]



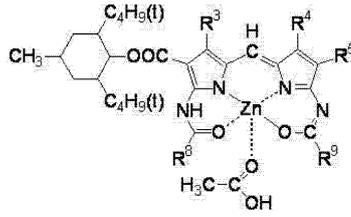
화합물 번호	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>	화합물 번호	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>
III-45	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	III-46	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -CHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -CHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
III-47	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (t)	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (t)	III-48		
III-49	-CH <sub>2</sub> NHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	III-50	-CH <sub>2</sub> NHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> NHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
III-51	-CHNHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	III-52	-CHNHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	-CHNHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>
III-53	-CHNHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-CH <sub>3</sub>	III-54		-CH <sub>3</sub>
III-55			III-56		-CH <sub>3</sub>

[0148]



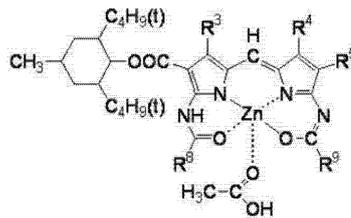
화합물 번호	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>	화합물 번호	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>
III-57		-CH <sub>3</sub>	III-58		
III-59		-CH <sub>3</sub>	III-60		-CH <sub>3</sub>
III-61		-CH <sub>3</sub>	III-62		-CH <sub>3</sub>
III-63		-CH <sub>3</sub>	III-64		

[0149]



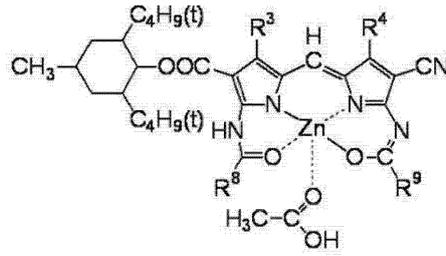
화합물 번호	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>6</sup>
III-65	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>
III-66	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CHNHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	-CHNHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>
III-67	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		
III-68		-CH <sub>3</sub>	-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>
III-69			-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>
III-70	-CH <sub>3</sub>			-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> NHSO <sub>2</sub> -

[0150]



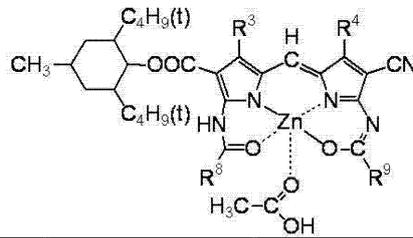
화합물 번호	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>6</sup>
III-71			CH <sub>3</sub> -CO-NCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> NHSO <sub>2</sub> -
III-72			C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (iso) -CO-NC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (iso)	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> NHSO <sub>2</sub> -
III-73			-CONH-	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> NHSO <sub>2</sub> -
III-74			CH <sub>3</sub> -CONH-	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> NHSO <sub>2</sub> -
III-75			CH <sub>3</sub> -CON-	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> NHSO <sub>2</sub> -

[0151]



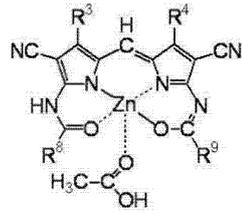
화합물 번호	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>
III-76	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>
III-77	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CHNHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>
III-78	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CHNHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>	-CHNHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>
III-79	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CHNHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>	-CHNHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>
III-80	-CH <sub>3</sub>		-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>
III-81	-CH <sub>3</sub>		-CH <sub>3</sub>	-CHNHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>
III-82	-CH <sub>3</sub>		-CHNHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>	-CHNHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>

[0152]



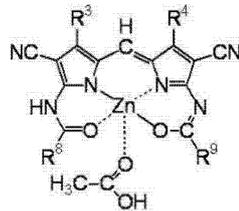
화합물 번호	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>
III-83	-CH <sub>3</sub>		-CHNHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>	-CHNHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>
III-84	-CH <sub>3</sub>		-CHNHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>	
III-85	-CH <sub>3</sub>		-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (t)	
III-86		-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>
III-87		-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> NHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> NHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
III-88			-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>
III-89	-CH <sub>3</sub>		-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>

[0153]



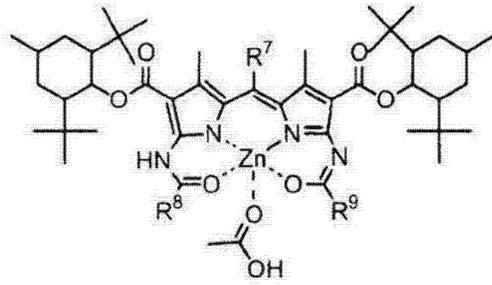
화합물 번호	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>
III-90	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>
III-91	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CHNHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
III-92	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CHNHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-CHNHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
III-93			-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>
III-94			-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (t)	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (t)
III-95			-CHNHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (t)
III-96				-CH <sub>3</sub>
III-97			-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>

[0154]

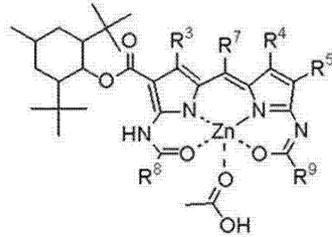


화합물 번호	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>
III-98			-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>
III-99			-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>
III-100			-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>
III-101			-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>
III-102	CH <sub>3</sub> -CHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> -CHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CHNHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-CHNHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
III-103				

[0155]

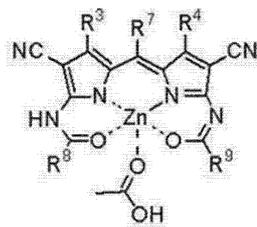


화합물 번호	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>
III-A	 CH <sub>2</sub> COOH	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (t)	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (t)



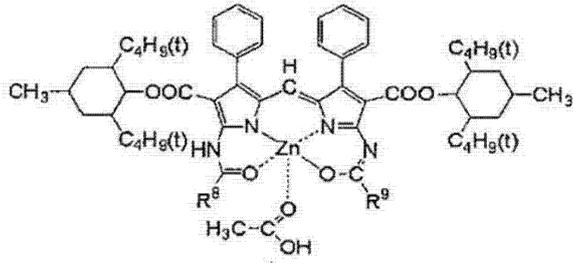
화합물 번호	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>
III-B	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	 CH <sub>2</sub> COOH	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>

[0156]



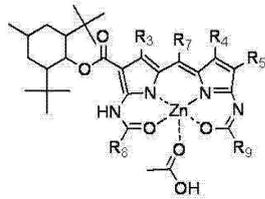
화합물 번호	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>
III-C	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	 CH <sub>2</sub> COOH	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>

[0157]

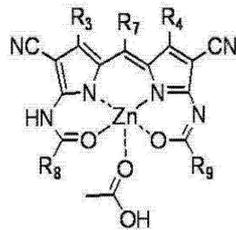


화합물 번호	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>
IV-A		

[0158]



화합물 번호	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>9</sub>
III-65-2			-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>
III-70-2				-H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> NHSO <sub>2</sub> -
III-B-2			-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>



화합물 번호	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>9</sub>
III-90-2			-H	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>
III-C-2				-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>

[0159]

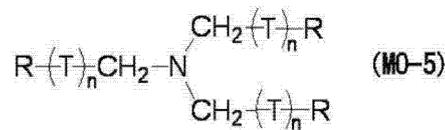
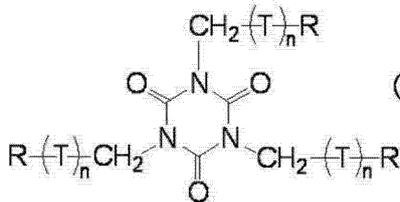
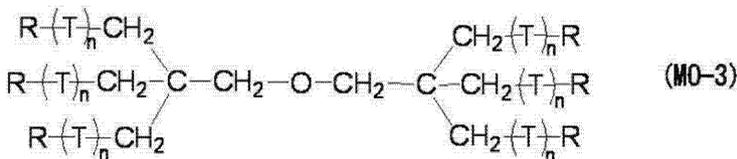
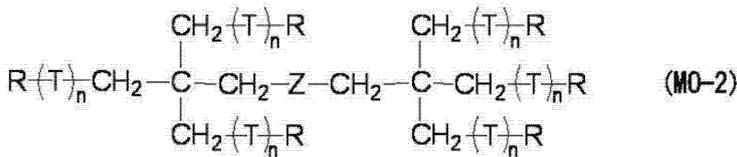
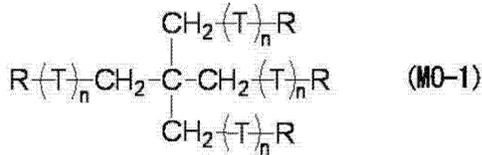
- [0160] 본 발명에 있어서의 특정 착체의 몰흡광계수는 막두께의 관점에서 가능한 한 높은 편이 바람직하다. 또한, 최대 흡수파장  $\lambda_{max}$ 는 색순도 향상의 관점에서 520nm~580nm가 바람직하고, 530nm~570nm가 더욱 바람직하다. 또한, 최대 흡수파장 및 몰흡광계수는 분광 광도계 UV-2400PC(Shimadzu Corporation 제품)에 의해 측정되는 것이다.
- [0161] 본 발명에 있어서의 특정 착체의 용점은 용해성의 관점에서 지나치게 높지 않은 편이 좋다.
- [0162] 본 발명에 있어서의 특정 착체는 미국 특허 제4,774,339호, 동 5,433,896호, 일본 특허공개 2001-240761호, 동 2002-155052호, 일본 특허 제3614586호, Aust. J. Chem, 1965, 11, 1835-1845, J. H. Boger et al, Heteroatom Chemistry, Vol. 1, No. 5, 389(1990) 등에 기재된 방법으로 합성할 수 있다.
- [0163] 본 발명에 있어서의 특정 착체의 합성방법에 대해서 구체적으로는 일본 특허공개 2008-292970호의 단락 [0131]~[0157]에 기재된 방법을 적용할 수 있다.
- [0164] 본 발명의 감광성 착색 경화성 조성물은 특정 착체를 1종 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상 병용해도 좋다.
- [0165] 본 발명에 있어서의 특정 착체의 착색 경화성 조성물 중에 있어서의 함유량은 분자량 및 몰흡광계수에 따라 다르지만, 착색 경화성 조성물의 전 고형분 성분에 대해서 10질량%~70질량%가 바람직하고, 10질량%~50질량%가 보다 바람직하고, 15질량%~30질량%가 가장 바람직하다.
- [0166] [(A-2) 프탈로시아닌계 안료]
- [0167] 본 발명에 사용하는 프탈로시아닌계 안료로서는 프탈로시아닌 골격을 갖는 안료이면 특별히 제한되는 것이 아니다. 또한, 프탈로시아닌계 안료에 포함되는 중심금속으로서의 프탈로시아닌 골격을 구성할 수 있는 금속이면 좋고, 특별히 한정되지 않는다. 그 중에서도, 중심금속으로서의 마그네슘, 티타늄, 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 알루미늄이 바람직하게 사용된다.
- [0168] 본 발명에 있어서의 프탈로시아닌계 안료로서 구체적으로는 C.I. 피그먼트 블루 15, C.I. 피그먼트 블루 15:1, C.I. 피그먼트 블루 15:2, C.I. 피그먼트 블루 15:3, C.I. 피그먼트 블루 15:4, C.I. 피그먼트 블루 15:5, C.I. 피그먼트 블루 15:6, C.I. 피그먼트 블루 16, C.I. 피그먼트 블루 17:1, C.I. 피그먼트 블루 75, C.I. 피그먼트 블루 79, C.I. 피그먼트 그린 7, C.I. 피그먼트 그린 36, C.I. 피그먼트 그린 37, 클로로알루미늄 프탈로시아닌, 히드록시알루미늄 프탈로시아닌, 알루미늄 프탈로시아닌옥시드, 아연 프탈로시아닌을 들 수 있다. 그 중에서도, 내광성과 착색력의 점에서 C.I. 피그먼트 블루 15, C.I. 피그먼트 블루 15:6, 피그먼트 블루 15:1, C.I. 피그먼트 블루 15:2가 바람직하고, 특히 C.I. 피그먼트 블루 15:6이 바람직하다.
- [0169] 본 발명에 있어서의 프탈로시아닌계 안료의 착색 경화성 조성물 중에 있어서의 함유량은 착색 경화성 조성물의 전 고형분 성분에 대해서 10질량%~70질량%가 바람직하고, 20질량%~60질량%가 보다 바람직하고, 35질량%~50질량%가 가장 바람직하다.
- [0170] 또한, 특정 착체와 프탈로시아닌계 안료와의 함유비는 프탈로시아닌계 안료:특정 착체=100:5~100:100이 바람직하고, 100:15~100:75가 보다 바람직하고, 100:25~100:50이 더욱 바람직하다.
- [0171] [(B) 분산제]
- [0172] 본 발명의 착색 경화성 조성물은 (B) 분산제를 함유하고 있다.
- [0173] (B) 분산제로서는 공지의 안료 분산제나 계면활성제가 사용된다.
- [0174] 분산제로서는 많은 종류의 화합물이 사용되지만, 예를 들면 프탈로시아닌 유도체(시판품 EFKA-745 EFKA CHEMICALS B. V. 제품), SOLSPERSE 5000(The Lubrizol Corp. 제품); 오르가노실록산 폴리머 KP341(Shin-Etsu Chemical Industry Co., Ltd. 제품), (메타)아크릴산계 (공)중합체 Polyflow No. 75, No. 90, No. 95 (이상, Kyoisha Chemical Industry Co., Ltd. 제품), W001(Yusho Co., Ltd. 제품) 등의 양이온계 계면활성제; 폴리옥시에틸렌 라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌 스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌 올레일에테르, 폴리옥시에틸렌 옥틸페닐에테르, 폴리옥시에틸렌 노닐페닐에테르, 폴리에틸렌글리콜 디라우레이트, 폴리에틸렌글리콜 디스테아레이트, 소르비탄 지방산 에스테르 등의 비이온계 계면활성제; W004, W005, W017(이상, Yusho Co., Ltd. 제품) 등의 음이온계 계면활성제; EFKA-46, EFKA-47, EFKA-47EA, EFKA POLYMER 100, EFKA POLYMER 400, EFKA POLYMER 401, EFKA POLYMER 450(이상, Morishita Sangyo K.K. 제품) 등의 고분자 분산제; SOLSPERSE 3000, 5000, 9000, 12000, 13240, 13940, 17000, 24000, 26000, 28000 등의 각종 SOLSPERSE 분산제(The Lubrizol Corp. 제품); ADEKA PLURONIC L31, F38, L42, L44, L61, L64, F68, L72, P95, F77, P84, F87, P94, L101, P103, F108,

L121, P-123(이상, ADEKA Corp. 제품), 및 ISONET S-20(Sanyo Chemical Industries 제품)을 들 수 있다.

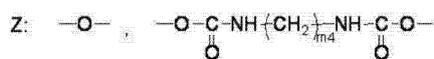
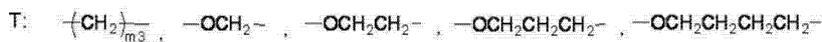
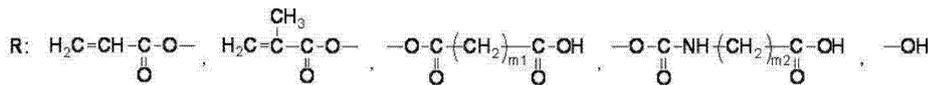
[0175] 본 발명에 있어서의 (B) 분산제의 착색 경화성 조성물 중에 있어서의 함유량은 안료에 대해서 1질량%~80질량%가 바람직하고, 5질량%~70질량%가 보다 바람직하고, 10질량%~60질량%가 가장 바람직하다.

[0176] [(C) 중합성 화합물]

[0177] 본 발명의 착색 경화성 조성물은 (C) 하기 일반식(MO-1)~(MO-5)으로 표시되는 중합성 화합물에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 함유한다.



[0178]



[0179]

[0180] 일반식(MO-1)~(MO-5)에 있어서, n은 0~14의 정수이며, m1~m4는 1~8의 정수이다. 동일 분자 내에 복수 존재하는 R 및 T는 각각 같거나 달라도 좋다.

[0181] 또한, 일반식(MO-1)~(MO-5)으로 표시되는 중합성 화합물의 각각에 있어서 복수 존재하는 R 중 1개 이상은 -OC(=O)CH=CH<sub>2</sub> 또는 -OC(=O)C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>를 나타낸다. 일반식(MO-2)에 있어서, Z가 -O-일 경우에는 n이 1 이상이거나 또는 R이 -OC(=O)CH=CH<sub>2</sub> 이외의 기이다.

[0182] 또한, 본 명세서에서는 아크릴로일기와 메타크릴로일기를 총칭하여 (메타)아크릴로일기라고 기재하고, 또한 아크릴레이트와 메타크릴레이트를 총칭하여 (메타)아크릴레이트라고 기재하는 경우가 있다.

[0183] 일반식(MO-1)~(MO-5)에 있어서, 바람직한 n으로서는 0~14의 정수이며, 보다 바람직하게는 0~2의 정수이다. 또한, m1~m4는 1~8의 정수인 것이 바람직하고, 1~2가 보다 바람직하다.

[0184] 일반식(MO-1)~(MO-5)에 있어서의 R로서는 동일 분자 내에 복수 존재하는 R 중 1개 이상이  $-OC(=O)CH=CH_2$  또는  $-OC(=O)C(CH_3)=CH_2$ 이면 좋다. 그외의 R은 상기 중 어느 것이어도 좋지만, 하기의 기인 것이 바람직하다.



[0185]

[0186] 상기한 각 기에 있어서, m1 및 m2는 1~8의 정수이다. m1 및 m2는 1~2의 정수인 것이 바람직하다.

[0187] 일반식(MO-1)~(MO-5)에 있어서의 T로서는 상기한 구조 중  $-(CH_2)_m-$ ,  $-OCH_2-$ 이 바람직하고, 특히  $-(CH_2)_m-$ 이 바람직하다.

[0188] 또한, Z로서는 -O-가 바람직하다.

[0189] 동일 분자내에 복수 존재하는 R 및 T는 각각 같거나 달라도 좋지만, 합성 용이성으로부터 동일한 것이 바람직하다.

[0190] 일반식(MO-1)~(MO-5)으로 표시되는 중합성 화합물 중 바람직하게는 일반식(MO-2), (MO-1)으로 표시되는 화합물이며, 특히 바람직하게는 일반식(MO-2)으로 표시되는 화합물이다.

[0191] 그 중에서도, 일반식(MO-2)으로 표시되는 화합물이며, 또한 일반식(MO-2) 중에 존재하는 하나 이상의 R이 하기에 나타내는 어느 하나의 기인 화합물인 것이 특히 바람직하다.



[0192]

[0193] 상기한 기에 있어서, m1 및 m2는 각각 1~8의 정수이다.

[0194] 일반식(MO-1)~(MO-5)으로 표시되는 중합성 화합물의 구체예를 이하에 나타낸다. 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0195] 에폭시화 이소시아누르산 트리아크릴레이트, ε-카프로락톤 변성 트리스-(2-아크릴옥시에틸)이소시아네이트, 에폭시화 글리세린 트리아크릴레이트, 펜타에리스리톨 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 아크릴레이트, 디트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트, 에폭시화 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트, 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 헥사아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 펜타아크릴레이트, 헥사(아크릴로일옥시에틸에폭시) 디펜타에리스리톨, 디펜타에리스리톨펜타아크릴레이트의 숙신산 모노에스테르, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트,

[0196] 본 발명의 착색 경화성 조성물은 (C) 일반식(MO-1)~(MO-5)으로 표시되는 1종 이상의 중합성 화합물을 함유하지만, 2종 이상을 포함해서 구성되어 있어도 좋다. 2종 이상일 경우, 동일한 일반식으로 표시되는 2종 이상의 중합성 화합물이어도, 다른 일반식으로 표시되는 2종 이상의 중합성 화합물이어도 좋다.

[0197] 또한, 본 발명의 착색 경화성 조성물은 일반식(MO-1)~(MO-5)으로 표시되는 중합성 화합물 이외의 다른 구조의 중합성 화합물을 포함하고 있어도 좋다.

[0198] 일반식(MO-1)~(MO-5)으로 표시되는 중합성 화합물 이외의 다른 구조의 중합성 화합물(이하, 적당히 「기타 중합성 화합물」이라고 칭함)로서는 불포화 카르복실산(예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 크로톤산, 이소크로톤산, 말레산 등)이나, 그 에스테르류, 아미드류를 들 수 있고, 바람직하게는 불포화 카르복실산과 지방족 다가 알콜 화합물의 에스테르, 불포화 카르복실산과 지방족 다가 아민 화합물의 아미드류가 사용된다. 또한, 히드록실기나 아미노기, 메르캅토기 등의 구핵성 치환기를 갖는 불포화 카르복실산 에스테르 또는 아미드류와 단관능 또는 다관능 이소시아네이트류 또는 에폭시류의 부가 반응 생성물, 및 단관능 또는 다관능의 카르복실산과의 탈수 축합 반응 생성물 등도 바람직한 기타 중합성 화합물로서 병용된다.

[0199] 또한, 기타 중합성 화합물로서는 이소시아네이트기나, 에폭시기 등의 친전자성 치환기를 갖는 불포화 카르복실산 에스테르 또는 아미드류와 단관능 또는 다관능 알콜류, 아민류, 티올류의 부가 반응물, 또한 할로겐기나 토

실속시기 등의 이탈성 치환기를 갖는 불포화 카르복실산 에스테르 또는 아미드류와 단관능 또는 다관능의 알콜류, 아민류, 티올류의 치환 반응물도 적합하다. 또한, 다른 예로서 상기 불포화 카르복실산 대신에 불포화 포스폰산, 스티렌, 비닐에테르 등으로 치환된 화합물군을 사용하는 것도 가능하다.

[0200] 지방족 다가 알콜 화합물과 불포화 카르복실산의 에스테르의 모노머의 구체예로서는 아크릴산 에스테르로서 에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디아크릴레이트, 테트라메틸렌글리콜 디아크릴레이트, 프로필렌글리콜 디아크릴레이트, 네오펜틸렌글리콜 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(아크릴로일옥시프로필)에테르, 헥산디올 디아크릴레이트, 1,4-시클로헥산디올 디아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 테트라펜타에리스리톨 폴리아크릴레이트(아크릴레이트기의 수: 1~10개), 펜타펜타에리스리톨 폴리아크릴레이트(아크릴레이트기의 수: 1~12개), 소르비톨 트리아크릴레이트, 소르비톨 테트라아크릴레이트, 소르비톨 펜타아크릴레이트, 소르비톨 헥사아크릴레이트, 폴리에스테르 아크릴레이트 올리고머 등이 있다.

[0201] 메타크릴산 에스테르로서는 테트라메틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 네오펜틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 트리메틸올에탄 트리메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트, 헥산디올 디메타크릴레이트, 소르비톨 트리메타크릴레이트, 소르비톨 테트라메타크릴레이트, 비스[p-(3-메타크릴옥시-2-히드록시프로폭시)페닐]디메틸메탄, 비스-[p-(메타크릴옥시에톡시)페닐]디메틸메탄 등이 있다.

[0202] 이타콘산 에스테르로서는 에틸렌글리콜 디이타코네이트, 프로필렌글리콜 디이타코네이트, 1,3-부탄디올 디이타코네이트, 1,4-부탄디올 디이타코네이트, 테트라메틸렌글리콜 디이타코네이트, 펜타에리스리톨 디이타코네이트, 소르비톨 테트라이타코네이트 등이 있다. 크로톤산 에스테르로서는 에틸렌글리콜 디크로토네이트, 테트라메틸렌글리콜 디크로토네이트, 펜타에리스리톨 디크로토네이트, 소르비톨 테트라디크로토네이트 등이 있다. 이소크로톤산 에스테르로서는 에틸렌글리콜 디이소크로토네이트, 펜타에리스리톨 디이소크로토네이트, 소르비톨 테트라이소크로토네이트 등이 있다. 말레산 에스테르로서는 에틸렌글리콜 디말레이트, 트리에틸렌글리콜 디말레이트, 펜타에리스리톨 디말레이트, 소르비톨 테트라말레이트 등이 있다.

[0203] 기타 에스테르의 예로서, 예를 들면 일본 특허공고 소 51-47334호 공보, 일본 특허공개 소 57-196231호 공보에 기재된 지방족 알콜계 에스테르류나, 일본 특허공개 소 59-5240호 공보, 일본 특허공개 소 59-5241호 공보, 일본 특허공개 평 2-226149호 공보에 기재된 방향족계 골격을 갖는 것, 일본 특허공개 평 1-165613호 공보에 기재된 아미노기를 함유하는 것 등도 적합하게 사용된다. 또한, 상술한 에스테르 모노머는 혼합물로서도 사용할 수 있다.

[0204] 또한, 기타 중합성 화합물로서는 지방족 다가 아민 화합물과 불포화 카르복실산의 아미드의 모노머의 구체예로서는 메틸렌 비스-아크릴아미드, 메틸렌 비스-메타크릴아미드, 1,6-헥사메틸렌 비스-아크릴아미드, 1,6-헥사메틸렌 비스-메타크릴아미드, 디에틸렌트리아민 트리스아크릴아미드, 크실릴렌 비스아크릴아미드, 크실릴렌 비스메타크릴아미드 등이 있다. 기타 바람직한 아미드계 모노머의 예로서는 일본 특허공고 소 54-21726호 공보에 기재된 시클로헥실렌 구조를 갖는 것을 들 수 있다.

[0205] 또한, 기타 중합성 화합물로서는 이소시아네이트와 수산기의 부가 반응을 사용해서 제조되는 우레탄계 부가 중합성 화합물도 적합하고, 그러한 구체예로서는, 예를 들면 일본 특허공고 소 48-41708호 공보 중에 기재되어 있는 1분자에 2개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 폴리이소시아네이트 화합물에 하기 일반식(V)으로 표시되는 수산기를 함유하는 비닐 모노머를 부가시킨 1분자 중에 2개 이상의 중합성 비닐기를 함유하는 비닐우레탄 화합물 등을 들 수 있다.



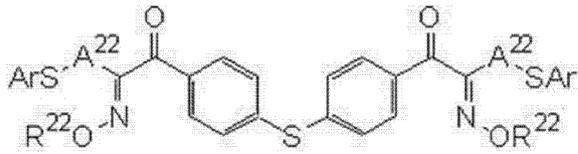
[0207] 단, 일반식(V)에 있어서의  $R^4$  및  $R^5$ 는 각각 독립적으로 H 또는  $CH_3$ 을 나타낸다.

[0208] 또한, 하기 문헌에 기재된 화합물 중 일반식(MO-1)~(MO-5)으로 표시되는 중합성 화합물 이외의 다른 구조의 중합성 화합물도 본 발명에 있어서의 중합성 화합물에 병용해서 착색 경화성 조성물에 사용할 수 있다.

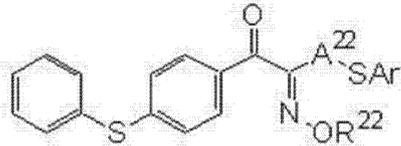
[0209] 일본 특허공개 소 51-37193호 공보, 일본 특허공고 평 2-32293호 공보, 일본 특허공고 평 2-16765호 공보에 기재되어 있는 것과 같은 우레탄 아크릴레이트류나, 일본 특허공고 소 58-49860호 공보, 일본 특허공고 소 56-17654호 공보, 일본 특허공고 소 62-39417호 공보, 일본 특허공고 소 62-39418호 공보에 기재된 에틸렌옥사이드

계 골격을 갖는 우레탄 화합물류,

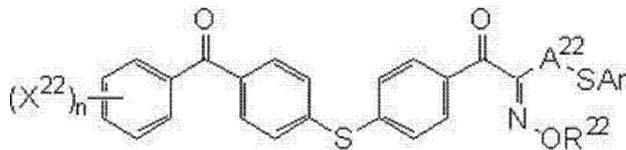
- [0210] 또한, 일본 특허공개 소 63-277653호 공보, 일본 특허공개 소 63-260909호 공보, 일본 특허공개 평 1-105238호 공보에 기재되어 있는 분자 내에 아미노 구조나 술폰 구조를 갖는 부가 중합성 화합물류,
- [0211] 일본 특허공개 소 48-64183호 공보, 일본 특허공고 소 49-43191호 공보, 일본 특허공고 소 52-30490호 공보의 각 공보에 기재되어 있는 폴리에스테르 아크릴레이트류, 에폭시 수지와 (메타)아크릴산을 반응시킨 에폭시아크릴레이트류 등의 다관능 아크릴레이트나 메타크릴레이트, 일본 특허공고 소 46-43946호 공보, 일본 특허공고 평 1-40337호 공보, 일본 특허공고 평 1-40336호 공보에 기재된 특정한 불포화 화합물, 일본 특허공개 평 2-25493호 공보에 기재된 비닐포스폰산계 화합물, 일본 특허공개 소 61-22048호 공보에 기재된 퍼플루오로알킬기를 함유하는 구조, 또한 일본 접착 협회지 vol. 20, No. 7, 300~308페이지(1984년)에 광경화성 모노머 및 올리고머로서 소개되어 있는 것.
- [0212] 착색 경화성 조성물의 전 고형분 중에 있어서의 중합성 화합물의 함유량(2종 이상의 경우는 총 함유량)으로서는 특별히 한정은 없고, 본 발명의 효과를 보다 효과적으로 얻는 관점에서 10질량%~80질량%가 바람직하고, 15질량%~75질량%가 보다 바람직하고, 20질량%~60질량%가 특히 바람직하다.
- [0213] [(D) 광중합개시제]
- [0214] 본 발명의 착색 경화성 조성물은 (D) 광중합개시제를 함유한다.
- [0215] 광중합개시제는 상술한 (C) 상기 일반식(MO-1)~(MO-5)으로 표시되는 중합성 화합물에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 중합시킬 수 있는 것이면 특별히 제한은 없고, 특성, 개시 효율, 흡수 파장, 입수성, 비용 등의 관점에서 선택되는 것이 바람직하다.
- [0216] 광중합개시제로서는, 예를 들면 할로메틸옥사디아졸 화합물 및 할로메틸-s-트리아진 화합물에서 선택되는 1개 이상의 활성 할로젠 화합물, 3-아릴 치환 쿠마린 화합물, 로핀 2량체, 벤조페논 화합물, 아세토페논 화합물 및 그 유도체, 시클로펜타디엔-벤젠-철 착체 및 그 염, 옥심계 화합물 등을 들 수 있다. 광중합개시제의 구체예에 대해서는 일본 특허공개 2004-295116호 공보의 단락 [0070]~[0077]에 기재된 것을 들 수 있다. 그 중에서도, 중합 반응이 신속한 점 등으로부터 옥심계 화합물이 바람직하다.
- [0217] 상기 옥심계 화합물(이하, 「옥심계 광중합개시제」라고도 함)로서는 특별히 한정은 없고, 예를 들면 일본 특허공개 2000-80068호 공보, W002/100903A1, 일본 특허공개 2001-233842호 공보 등에 기재된 옥심계 화합물을 들 수 있다.
- [0218] 구체적인 예로서는 2-(0-벤조일옥심)-1-[4-(페닐티오)페닐]-1,2-부탄디온, 2-(0-벤조일옥심)-1-[4-(페닐티오)페닐]-1,2-헥산디온, 2-(0-벤조일옥심)-1-[4-(페닐티오)페닐]-1,2-옥탄디온, 2-(0-벤조일옥심)-1-[4-(메틸페닐티오)페닐]-1,2-부탄디온, 2-(0-벤조일옥심)-1-[4-(에틸페닐티오)페닐]-1,2-부탄디온, 2-(0-벤조일옥심)-1-[4-(부틸페닐티오)페닐]-1,2-부탄디온, 1-(0-아세틸옥심)-1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]에탄온, 1-(0-아세틸옥심)-1-[9-메틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]에탄온, 1-(0-아세틸옥심)-1-[9-프로필-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]에탄온, 1-(0-아세틸옥심)-1-[9-에틸-6-(2-에틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]에탄온, 1-(0-아세틸옥심)-1-[9-에틸-6-(2-부틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]에탄온 등을 들 수 있다. 단, 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0219] 이들 중, 보다 적은 노광량으로 형상(특히, 고체촬상소자의 경우는 패턴의 직사각형성)의 양호한 패턴이 얻어지는 점에서 2-(0-벤조일옥심)-1-[4-(페닐티오)페닐]-1,2-옥탄디온, 1-(0-아세틸옥심)-1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]에탄온 등의 옥심-0-아실계 화합물이 특히 바람직하고, 구체적으로는, 예를 들면 OXE-01, OXE-02(이상, BASF 제품) 등을 들 수 있다.
- [0220] 또한, 본 발명에 있어서는 감도, 경시 안정성, 또한 컬러필터 제작에 적용했을 때에 있어서의 후가열 시의 착색 방지의 관점에서 옥심계 화합물로서 하기 일반식(d-1)~(d-4)으로 표시되는 화합물이 보다 바람직하다.



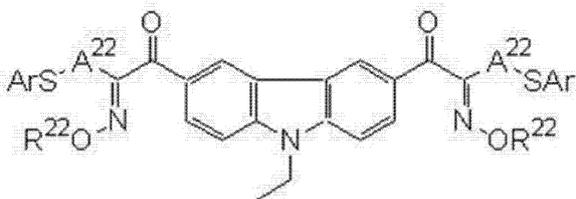
일반식 (d-1)



일반식 (d-2)



일반식 (d-3)



일반식 (d-4)

[0221]

[0222] 상기 일반식(d-1)~(d-4) 중, R<sup>22</sup> 및 X<sup>22</sup>는 각각 독립적으로 1가의 치환기를 나타내고, A<sup>22</sup>는 2가의 유기기를 나타내고, Ar은 아릴기를 나타낸다. n은 1~5의 정수이다. 복수의 R<sup>22</sup>, X<sup>22</sup>, A<sup>22</sup> 및 Ar은 각각 같거나 달라도 좋다.

[0223] R<sup>22</sup>로서는 고감도화의 점에서 아실기가 바람직하고, 구체적으로는 아세틸기, 프로피오닐기, 벤조일기, 톨루일기가 바람직하다.

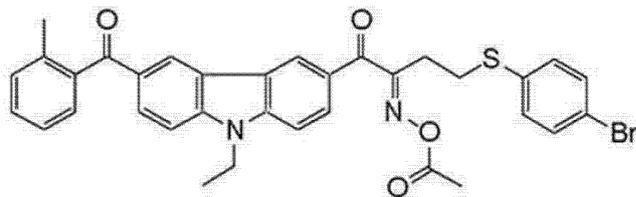
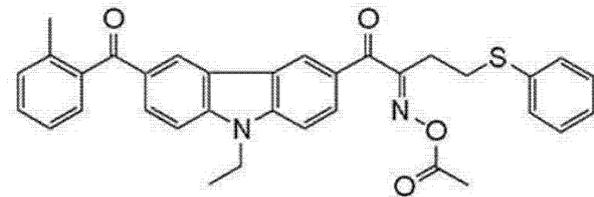
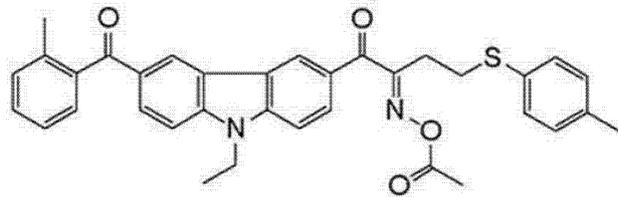
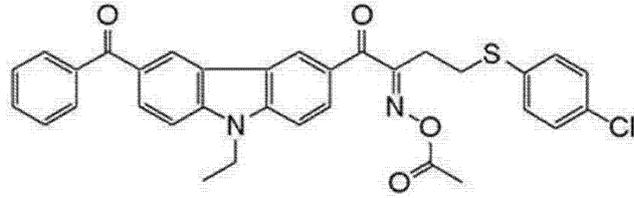
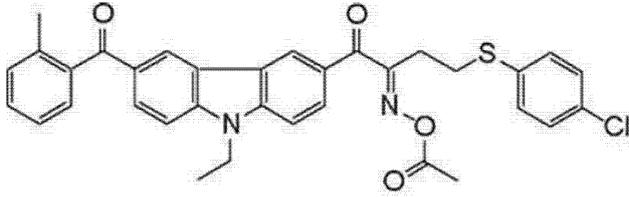
[0224] A<sup>22</sup>로서는 감도를 높이고, 가열 경시에 따른 착색을 억제하는 점에서 무치환 알킬렌기, 알킬기(예를 들면, 메틸기, 에틸기, tert-부틸기, 도데실기)로 치환된 알킬렌기, 알케닐기(예를 들면, 비닐기, 알릴기)로 치환된 알킬렌기, 아릴기(예를 들면, 페닐기, p-톨릴기, 크실릴기, 쿠메닐기, 나프틸기, 안트릴기, 페난트릴기, 스티릴기)로 치환된 알킬렌기가 바람직하다.

[0225] Ar로서는 감도를 높이고, 가열 경시에 따른 착색을 억제하는 점에서 치환 또는 무치환의 페닐기가 바람직하다. 치환 페닐기의 경우 그 치환기로서는, 예를 들면 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자 등의 할로젠기가 바람직하다.

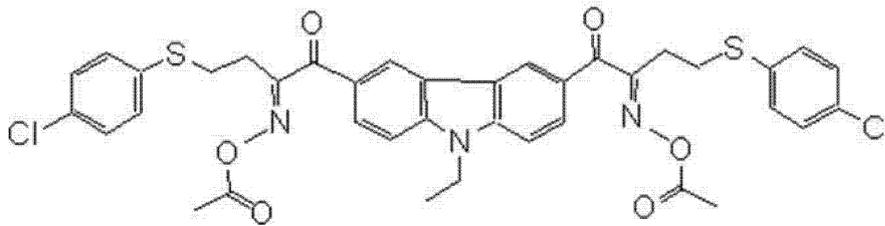
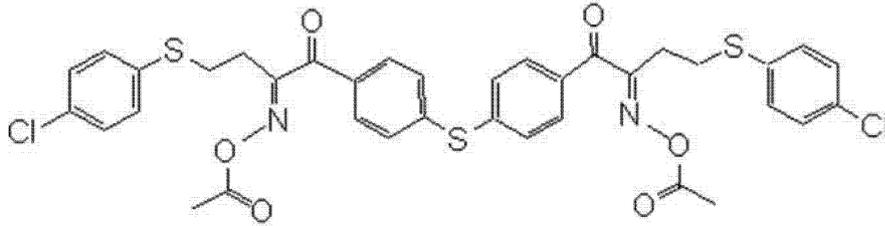
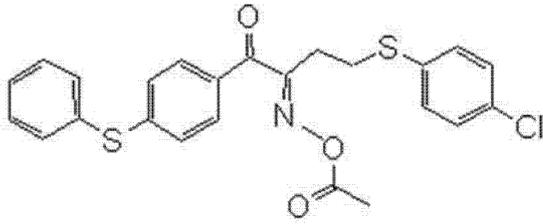
[0226] X<sup>22</sup>로서는 용제용해성과 장과장 영역의 흡수 효율 향상의 점에서 치환기를 가져도 좋은 알킬기, 치환기를 가져도 좋은 아릴기, 치환기를 가져도 좋은 알케닐기, 치환기를 가져도 좋은 알키닐기, 치환기를 가져도 좋은 알콕시기, 치환기를 가져도 좋은 아릴옥시기, 치환기를 가져도 좋은 알킬티옥시기, 치환기를 가져도 좋은 아릴티옥시기, 치환기를 가져도 좋은 아미노기가 바람직하다.

[0227] 또한, 일반식(d-1)~(d-4)에 있어서의 n은 1~2의 정수가 바람직하다.

[0228] 이하, 일반식(d-1)~(d-4)으로 표시되는 화합물의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.



[0229]



[0230]

[0231] 또한, 본 발명의 착색 경화성 조성물에는 상기 광중합개시제 이외에 일본 특허공개 2004-295116호 공보의 단락 [0079]에 기재된 다른 공지의 광중합개시제를 사용해도 좋다.

[0232] 광중합개시제는 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 함유할 수 있다.

[0233] 착색 경화성 조성물의 전 고형분 중에 있어서의 광중합개시제의 함유량(2종 이상일 경우는 총 함유량)은 본 발명의 효과를 보다 효과적으로 얻는 관점에서 3질량%~20질량%가 바람직하고, 4질량%~19질량%가 보다 바람직하고, 5질량%~18질량%가 특히 바람직하다.

[0234] -증감 색소-

[0235] 본 발명의 착색 경화성 조성물은 필요에 따라서 증감 색소를 첨가해도 좋다. 증감 색소는 이 증감 색소가 흡수할 수 있는 파장의 노광에 의해 상기 광중합개시제의 라디칼 발생 반응 등이나 그것에 의한 상기 광중합성 화합물의 중합 반응을 촉진시킬 수 있다.

[0236] 이러한 증감 색소로서는 공지의 분광 증감 색소 또는 염료 또는 광을 흡수해서 광중합개시제와 상호작용하는 염료 또는 안료를 들 수 있다.

[0237] (분광 증감 색소 또는 염료)

[0238] 본 발명에 사용되는 증감 색소로서 바람직한 분광 증감 색소 또는 염료는 다핵 방향족류(예를 들면, 피렌, 페릴렌, 트리페닐렌), 크산텐류(예를 들면, 플루오레세인, 예오신, 에리스로신, 로다민B, 로즈벵갈), 시아닌류(예를 들면, 티아카르보시아닌, 옥사카르보시아닌), 메로시아닌류(예를 들면, 메로시아닌, 카르보메로시아닌), 티아진류(예를 들면, 티오닌, 메틸렌 블루, 툴루이딘 블루), 아크리딘류(예를 들면, 아크리딘 오렌지, 클로로플라빈, 아크리플라빈), 프탈로시아닌류(예를 들면, 프탈로시아닌, 메탈프탈로시아닌), 포르피린류(예를 들면, 테트라페닐 포르피린, 중심금속 치환 포르피린), 클로로필류(예를 들면, 클로로필, 클로로필린, 중심금속 치환 클로로필), 금속 착체(예를 들면, 하기 화합물), 안트라퀴논류(예를 들면, 안트라퀴논), 스쿠알렘류(예를 들면,

스쿠알륨) 등을 들 수 있다.

- [0239] 보다 바람직한 분광 증감 색소 또는 염료의 예를 이하에 예시한다.
- [0240] 일본 특허공개 평 37-13034호 공보에 기재된 스티릴계 색소; 일본 특허공개 소 62-143044호 공보에 기재된 양이온 염료; 일본 특허공개 소 59-24147호 공보에 기재된 퀴녹살리늄염; 일본 특허공개 소 64-33104호 공보에 기재된 신 메틸렌 블루 화합물; 일본 특허공개 소 64-56767호 공보에 기재된 안트라퀴논류; 일본 특허공개 평 2-1714호 공보에 기재된 벤조크산텐 염료; 일본 특허공개 평 2-226148호 공보 및 일본 특허공개 평 2-226149호 공보에 기재된 아크리딘류; 일본 특허공개 소 40-28499호 공보에 기재된 피릴륨염류; 일본 특허공개 소 46-42363호 공보에 기재된 시아닌류; 일본 특허공개 평 2-63053호 기재된 벤조푸란 색소; 일본 특허공개 평 2-85858호 공보, 일본 특허공개 평 2-216154호 공보의 공역 케톤 색소; 일본 특허공개 소 57-10605호 공보에 기재된 색소; 일본 특허공개 평 2-30321호 공보에 기재된 아조신나말리덴 유도체; 일본 특허공개 평 1-287105호 공보에 기재된 시아닌계 색소; 일본 특허공개 소 62-31844호 공보, 일본 특허공개 소 62-31848호 공보, 일본 특허공개 소 62-143043호 공보에 기재된 크산텐계 색소; 일본 특허공개 소 59-28325호 공보에 기재된 아미노스티릴 케톤; 일본 특허공개 평 2-179643호 공보에 기재된 색소; 일본 특허공개 평 2-244050호 공보에 기재된 메로시아닌 색소; 일본 특허공개 소 59-28326호 공보에 기재된 메로시아닌 색소; 일본 특허공개 소 59-89303호 공보에 기재된 메로시아닌 색소; 일본 특허공개 평 8-129257호 공보에 기재된 메로시아닌 색소; 일본 특허공개 평 8-334897호 공보에 기재된 벤조피란계 색소를 들 수 있다.
- [0241] (350~450nm에 극대 흡수파장을 갖는 색소)
- [0242] 증감 색소의 다른 바람직한 형태로서 이하의 화합물군에 속하고 있고, 또한 350~450nm에 극대 흡수파장을 갖는 색소를 들 수 있다.
- [0243] 예를 들면, 다핵 방향족류(예를 들면, 피렌, 페릴렌, 트리페닐렌), 크산텐류(예를 들면, 플루오레세인, 에오신, 에리스로신, 로다민B, 로즈벵갈), 시아닌류(예를 들면 티아카르보시아닌, 옥사카르보시아닌), 메로시아닌류(예를 들면, 메로시아닌, 카르보메로시아닌), 티아진류(예를 들면, 티오닌, 메틸렌 블루, 톨루이딘 블루), 아크리딘류(예를 들면, 아크리딘 오렌지, 클로로플라빈, 아크리플라빈), 안트라퀴논류(예를 들면, 안트라퀴논), 스쿠알륨류(예를 들면, 스쿠알륨)을 들 수 있다.
- [0244] 상기 증감 색소에 관해서는 본 발명의 착색 경화성 조성물의 특성을 개량할 목적으로 이하와 같은 각종 화학수식을 행하는 것이 가능하다. 예를 들면, 증감 색소와 부가 중합성 화합물 구조(예를 들면, 아크릴로일기나 메타크릴로일기)를 공유결합, 이온결합, 수소결합 등의 방법에 의해 결합시킴으로써 가교 경화막의 고강도화나 가교 경화막으로부터의 색소의 불필요한 석출의 억제 효과 향상을 얻을 수 있다.
- [0245] 증감 색소의 함유량은 착색 경화성 조성물의 전 고형분에 대해서 0.01~20질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.01~10질량%이며, 더욱 바람직하게는 0.1~5질량%이다.
- [0246] 증감 색소의 함유량이 이 범위임으로써 초고압 수은등의 노광 파장에 대해서 고감도이며, 막심부 경화성이 얻어지는 동시에, 현상 마진, 패턴 형성성의 점에서 바람직하다.
- [0247] -수소 공여성 화합물-
- [0248] 본 발명의 착색 경화성 조성물은 수소 공여성 화합물을 함유하는 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서 수소 공여성 화합물은 증감 색소나 광중합개시제의 활성방사선에 대한 감도를 한층 향상시키거나 또는 산소에 의한 중합성 화합물의 중합 저해를 억제하는 등의 작용을 갖는다.
- [0249] 이러한 수소 공여성 화합물의 예로서는 아민류, 예를 들면 M.R.Sander의 저 「Journal of Polymer Society」 제10권 3173쪽(1972), 일본 특허공개 소 44-20189호 공보, 일본 특허공개 소 51-82102호 공보, 일본 특허공개 소 52-134692호 공보, 일본 특허공개 소 59-138205호 공보, 일본 특허공개 소 60-84305호 공보, 일본 특허공개 소 62-18537호 공보, 일본 특허공개 소 64-33104호 공보, Research Disclosure 33825호에 기재된 화합물 등을 들 수 있고, 구체적으로는 트리에탄올아민, p-디메틸아미노벤조산 에틸에스테르, p-포르밀디메틸아닐린, p-메틸티오디메틸아닐린 등을 들 수 있다.
- [0250] 수소 공여성 화합물의 다른 예로서는 티올 및 술피드류, 예를 들면 일본 특허공개 소 53-702호 공보, 일본 특허공개 소 55-500806호 공보, 일본 특허공개 평 5-142772호 공보에 기재된 티올 화합물, 일본 특허공개 소 56-75643호 공보의 디 술피드 화합물 등을 들 수 있고, 구체적으로는 2-메르캅토벤조티아졸, 2-메르캅토벤조옥사졸, 2-메르캅토벤조이미다졸, 2-메르캅토-4(3H)-퀴나졸린, β-메르캅토나프탈렌 등을 들 수

있다.

- [0251] 또한, 수소 공여성 화합물의 더욱 다른 예로서는 아미노산 화합물(예, N-페닐글리신 등), 일본 특허공고 소 48-42965호 공보에 기재된 유기금속 화합물(예, 트리부틸주석 아세테이트 등), 일본 특허공고 소 55-34414호 공보에 기재된 수소 공여체, 일본 특허공개 평 6-308727호 공보에 기재된 황 화합물(예, 트리티안 등) 등을 들 수 있다.
- [0252] 이들 수소 공여성 화합물의 함유량은 중합 성장 속도와 연쇄 이동의 밸런스에 의한 경화 속도의 향상의 관점에서 착색 경화성 조성물의 전 고형분의 질량에 대해서 0.1~30질량%의 범위가 바람직하고, 1~25질량%의 범위가 보다 바람직하고, 0.5~20질량%의 범위가 더욱 바람직하다.
- [0253] [(E) 유기용제]
- [0254] 본 발명의 착색 경화성 조성물은 (E) 유기용제를 함유한다.
- [0255] 유기용제는 병존하는 각 성분의 용해성이나 착색 경화성 조성물로 했을 때의 도포성을 만족할 수 있는 것이면 기본적으로는 특별히 제한은 없고, 특히 바인더의 용해성, 도포성, 안전성을 고려해서 선택하는 것이 바람직하다.
- [0256] 유기용제로서는 에스테르류로서, 예를 들면 아세트산 에틸, 아세트산 n-부틸, 아세트산 이소부틸, 포름산 아밀, 아세트산 이소아밀, 아세트산 이소부틸, 프로피온산 부틸, 부티르산 이소프로필, 부티르산 에틸, 부티르산 부틸, 락트산 메틸, 락트산 에틸, 옥시아세트산 알킬에스테르류(예: 옥시아세트산 메틸, 옥시아세트산 에틸, 옥시아세트산 부틸(구체적으로는 메톡시아세트산 메틸, 메톡시아세트산 에틸, 메톡시아세트산 부틸, 에톡시아세트산 메틸, 에톡시아세트산 에틸 등을 들 수 있음)), 3-옥시프로피온산 알킬에스테르류(예: 3-옥시프로피온산 메틸, 3-옥시프로피온산 에틸 등(구체적으로는 3-메톡시프로피온산 메틸, 3-메톡시프로피온산 에틸, 3-에톡시프로피온산 메틸, 3-에톡시프로피온산 에틸 등을 들 수 있음)), 2-옥시프로피온산 알킬에스테르류(예: 2-옥시프로피온산 메틸, 2-옥시프로피온산 에틸, 2-옥시프로피온산 프로필 등(구체적으로는 2-메톡시프로피온산 메틸, 2-메톡시프로피온산 에틸, 2-메톡시프로피온산 프로필, 2-에톡시프로피온산 메틸, 2-에톡시프로피온산 에틸 등을 들 수 있음)), 2-옥시-2-메틸프로피온산 메틸, 2-옥시-2-메틸프로피온산 에틸(구체적으로는 2-메톡시-2-메틸프로피온산 메틸, 2-에톡시-2-메틸프로피온산 에틸 등을 들 수 있음), 피루브산 메틸, 피루브산 에틸, 피루브산 프로필, 아세트아세트산 메틸, 아세트아세트산 에틸, 2-옥소부탄산 메틸, 2-옥소부탄산 에틸 등을 들 수 있다.
- [0257] 또한, 에테르류로서는, 예를 들면 디에틸렌글리콜 디메틸에테르, 테트라히드روفوران, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 메틸셀로솔브 아세테이트, 에틸셀로솔브 아세테이트, 디에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노부틸에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노프로필에테르 아세테이트 등을 들 수 있다.
- [0258] 케톤류로서는, 예를 들면 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 2-헵타논, 3-헵타논 등을 들 수 있다.
- [0259] 방향족 탄화수소류로서는, 예를 들면 톨루엔, 크실렌 등을 적합하게 들 수 있다.
- [0260] 이들 유기용제는 상술한 각 성분의 용해성 및 알칼리 가용성 바인더를 포함할 경우에는 그 용해성, 도포면 형상의 개량 등의 관점에서 2종 이상을 혼합하는 것도 바람직하다. 이 경우, 특히 바람직하게는 3-에톡시프로피온산 메틸, 3-에톡시프로피온산 에틸, 에틸셀로솔브 아세테이트, 락트산 에틸, 디에틸렌글리콜 디메틸에테르, 아세트산 부틸, 3-메톡시프로피온산 메틸, 2-헵타논, 시클로헥사논, 에틸카르비톨 아세테이트, 부틸카르비톨 아세테이트, 프로필렌글리콜 메틸에테르, 및 프로필렌글리콜 메틸에테르아세테이트에서 선택되는 2종 이상으로 구성되는 혼합 용액이다.
- [0261] 유기용제의 착색 경화성 조성물 중에 있어서의 함유량으로서는 조성물 중의 전 고형분 농도가 10질량%~80질량%가 되는 양이 바람직하고, 15질량%~60질량%가 되는 양이 보다 바람직하다.
- [0262] [(F) 기타 성분]
- [0263] 본 발명의 착색 경화성 조성물은 상술한 각 성분 이외에 본 발명의 효과를 손상하지 않는 범위에서 알칼리 가용성 바인더, 가교제 등의 기타 성분을 더 포함하고 있어도 좋다.
- [0264] -알칼리 가용성 바인더-

- [0265] 알칼리 가용성 바인더는 알칼리 가용성을 갖는 것이외는 특별히 한정은 없고, 바람직하게는 내열성, 현상성, 입수성 등의 관점에서 선택할 수 있다.
- [0266] 알칼리 가용성 바인더로서는 선상 유기고분자 중합체이며, 또한 유기용제에 가용이고 약알칼리 수용액으로 현상할 수 있는 것이 바람직하다. 이러한 선상 유기고분자 중합체로서는 측쇄에 카르복실산을 갖는 폴리머, 예를 들면 일본 특허공개 소 59-44615호, 일본 특허공고 소 54-34327호, 일본 특허공고 소 58-12577호, 일본 특허공고 소 54-25957호, 일본 특허공개 소 59-53836호, 일본 특허공개 소 59-71048호의 각 공보에 기재되어 있는 것과 같은 메타크릴산 공중합체, 아크릴산 공중합체, 이타콘산 공중합체, 크로톤산 공중합체, 말레산 공중합체, 부분 에스테르화 말레산 공중합체 등을 들 수 있고, 마찬가지로 측쇄에 카르복실산을 갖는 산성 셀룰로오스 유도체가 유용하다.
- [0267] 상술한 것 이외에, 본 발명에 있어서의 알칼리 가용성 바인더로서는 수산기를 갖는 폴리머에 산무수물을 부가시킨 것 등이나, 폴리히드록시스티렌계 수지, 폴리실록산계 수지, 폴리(2-히드록시에틸 (메타)아크릴레이트), 폴리비닐피롤리돈이나 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐알콜 등도 유용하다. 또한, 선상 유기고분자 중합체는 친수성을 갖는 모노머를 공중합한 것이어도 좋다. 그 예로서는 알콕시알킬 (메타)아크릴레이트, 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트, 글리세롤 (메타)아크릴레이트, (메타)아크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, 2급 또는 3급의 알킬아크릴아미드, 디알킬아미노알킬 (메타)아크릴레이트, 모르폴린 (메타)아크릴레이트, N-비닐피롤리돈, N-비닐카프로락탐, 비닐이미다졸, 비닐트리아졸, 메틸 (메타)아크릴레이트, 에틸 (메타)아크릴레이트, 분기 또는 직쇄의 프로필 (메타)아크릴레이트, 분기 또는 직쇄의 부틸 (메타)아크릴레이트 또는 페녹시히드록시프로필 (메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 그 외, 친수성을 갖는 모노머로서는 테트라히드로푸르푸릴기, 인산기, 인산 에스테르기, 4급 암모늄염기, 에틸렌옥시쇄, 프로필렌옥시쇄, 술폰산기 및 그 염 유래의 기, 모르폴린에틸기 등을 포함해서 이루어지는 모노머 등도 유용하다.
- [0268] 또한, 알칼리 가용성 바인더는 가교 효율을 향상시키기 위해서 중합성기를 측쇄에 가져도 좋고, 예를 들면 알릴기, (메타)아크릴기, 아릴옥시알킬기 등을 측쇄에 함유하는 폴리머 등도 유용하다. 상술한 중합성기를 함유하는 폴리머의 예로서는 시판품의 KS RESIST-106(Osaka Organic Chemical Industry, Ltd. 제품), CYCLOMER P 시리즈(DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. 제품) 등을 들 수 있다. 또한, 경화 피막의 강도를 높이기 위해서 알콜 가용성 나일론이나 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판과 에피클로로히드린의 폴리에테르 등도 유용하다.
- [0269] 이들 각종 알칼리 가용성 바인더 중에서도, 내열성의 관점에서는 폴리히드록시스티렌계 수지, 폴리실록산계 수지, 아크릴계 수지, 아크릴아미드계 수지, 아크릴/아크릴아미드 공중합체 수지가 바람직하고, 현상성 제어의 관점에서는 아크릴계 수지, 아크릴아미드계 수지, 아크릴/아크릴아미드 공중합체 수지가 바람직하다.
- [0270] 상기 아크릴계 수지로서는 벤질 (메타)아크릴레이트, (메타)아크릴산, 히드록시에틸 (메타)아크릴레이트, (메타)아크릴아미드 등에서 선택되는 모노머로 이루어지는 공중합체나, 시판품의 KS RESIST-106(Osaka Organic Chemical Industry, Ltd. 제품), CYCLOMER P 시리즈(DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. 제품) 등이 바람직하다.
- [0271] 알칼리 가용성 바인더는 현상성, 액점도 등의 관점에서 중량 평균 분자량(GPC법으로 측정된 폴리스티렌 환산치)이  $1000 \sim 2 \times 10^5$ 인 중합체가 바람직하고,  $2000 \sim 1 \times 10^5$ 의 중합체가 보다 바람직하고,  $5000 \sim 5 \times 10^4$ 인 중합체가 특히 바람직하다.
- [0272] -가교제-
- [0273] 본 발명의 착색 경화성 조성물에 보충적으로 가교제를 사용하여 착색 경화성 조성물을 경화시켜서 이루어지는 착색 경화막의 경도를 보다 높일 수도 있다.
- [0274] 가교제로서는 가교 반응에 의해 막경화를 행할 수 있는 것이면 특별히 한정은 없고, 예를 들면 (a) 에폭시 수지, (b) 메틸올기, 알콕시메틸기, 및 아실옥시메틸기에서 선택되는 1개 이상의 치환기로 치환된 멜라민 화합물, 구아닌 화합물, 글리콜우릴 화합물 또는 우레아 화합물, (c) 메틸올기, 알콕시메틸기 및 아실옥시메틸기에서 선택되는 1개 이상의 치환기로 치환된 페놀 화합물, 나프톨 화합물 또는 히드록시안트라센 화합물을 들 수 있다. 그 중에서도, 다관능 에폭시 수지가 바람직하다.
- [0275] 가교제의 구체에 등의 상세에 대해서는 일본 특허공개 2004-295116호 공보의 단락 [0134]~[0147]의 기재를 참조할 수 있다.

- [0276] -기타 첨가물-
- [0277] 착색 경화성 조성물에는 필요에 따라서 각종 첨가물, 예를 들면 충전제, 상기 이외의 고분자 화합물, 계면활성제, 밀착 촉진제, 산화 방지제, 자외선 흡수제, 응집 방지제, 현상 촉진제 등을 배합할 수 있다. 이들 첨가물로서는 일본 특허공개 2004-295116호 공보의 단락 [0155]~[0156]에 기재된 것을 들 수 있다.
- [0278] (계면활성제)
- [0279] 상기한 본 발명의 착색 경화성 조성물에 첨가해도 좋은 계면활성제는 도포성을 보다 향상시키는 관점에서 각종 계면활성제를 첨가해도 좋다. 계면활성제로서는 불소계 계면활성제, 비이온계 계면활성제, 양이온계 계면활성제, 음이온계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제 등의 각종 계면활성제를 사용할 수 있다.
- [0280] 특히, 본 발명의 착색 경화성 조성물은 불소계 계면활성제를 함유함으로써 도포액으로서 조제했을 때의 액 특성(특히, 유동성)이 보다 향상되기 때문에 도포 두께의 균일성이나 액절약성을 보다 개선할 수 있다.
- [0281] 즉, 불소계 계면활성제를 함유하는 착색 경화성 조성물을 적용한 도포액을 사용해서 막을 형성할 경우에 있어서는 피도포면과 도포액의 계면 장력을 저하시킴으로써 피도포면의 젖음성이 개선되어 피도포면의 도포성이 향상된다. 이 때문에, 소량의 액량으로 수  $\mu\text{m}$  정도의 박막을 형성했을 경우에도 두께 불균일이 작은 균일 두께의 막형성을 보다 적합하게 행하는 점에서 유효하다.
- [0282] 불소계 계면활성제 중의 불소 함유율은 3질량%~40질량%가 적합하고, 보다 바람직하게는 5질량%~30질량%이며, 특히 바람직하게는 7질량%~25질량%이다. 불소 함유율이 이 범위 내인 불소계 계면활성제는 도포막의 두께의 균일성이나 액절약성의 점에서 효과적이고, 착색 경화성 조성물 중에 있어서의 용해성도 양호하다.
- [0283] 불소계 계면활성제로서는, 예를 들면 MEGAFACE F171, 동 F172, 동 F173, 동 F176, 동 F177, 동 F141, 동 F142, 동 F143, 동 F144, 동 R30, 동 F437, 동 F475, 동 F479, 동 F482, 동 F780, 동 F781(이상, DIC Corporation 제품), Fluorad FC430, 동 FC431, 동 FC171(이상, Sumitomo 3M 제품), Surflon S-382, 동 SC-101, 동 SC-103, 동 SC-104, 동 SC-105, 동 SC1068, 동 SC-381, 동 SC-383, 동 S393, 동KH-40(이상, Asahi Glass 제품) 등을 들 수 있다.
- [0284] 비이온계 계면활성제로서 구체적으로는 글리세롤, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄 및 이들 에톡실레이트 및 프로폭실레이트(예를 들면, 글리세롤 프로폭실레이트, 글리세린 에톡실레이트 등), 폴리옥시에틸렌 라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌 스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌 올레일에테르, 폴리옥시에틸렌 옥틸페닐에테르, 폴리옥시에틸렌 노닐페닐에테르, 폴리에틸렌글리콜 디라우레이트, 폴리에틸렌글리콜 디스테아레이트, 소르비탄 지방산 에스테르(BASF 제품의 Pluronic L10, L31, L61, L62, 10R5, 17R2, 25R2, Tetronic 304, 701, 704, 901, 904, 150R1, SOLSPERSE 20000(The Lubrizol Corp. 제품) 등을 들 수 있다.
- [0285] 양이온계 계면활성제로서 구체적으로는 프탈로시아닌 유도체(상품명: EFKA-745, Morishita Sangyo K.K. 제품), 오르가노실록산 폴리머 KP341(Shin-Etsu Chemical Industry Co., Ltd. 제품), (메타)아크릴산계 (공)중합체 Polyflow No. 75, No. 90, No. 95(Kyoeisha Chemical Industry Co., Ltd. 제품), W001(Yusho Co., Ltd. 제품) 등을 들 수 있다.
- [0286] 음이온계 계면활성제로서 구체적으로는 W004, W005, W017(Yusho Co., Ltd. 제품) 등을 들 수 있다.
- [0287] 실리콘계 계면활성제로서는, 예를 들면 Dow Corning Toray Co., Ltd. 제품의 「TORAY SILICONE DC3PA」, 「TORAY SILICONE SH7PA」, 「TORAY SILICONE DC11PA」, 「TORAY SILICONE SH21PA」, 「TORAY SILICONE SH28PA」, 「TORAY SILICONE SH29PA」, 「TORAY SILICONE SH30PA」, 「TORAY SILICONE SH8400」, Momentive Performance Materials Inc. 제품의 「TSF-4440」, 「TSF-4300」, 「TSF-4445」, 「TSF-4460」, 「TSF-4452」, Shin-Etsu Silicone Co., Ltd. 제품의 「KP341」, 「KF6001」, 「KF6002」, Byk Chemie 제품의 「BYK307」, 「BYK323」, 「BYK330」 등을 들 수 있다.
- [0288] 계면활성제는 1종만을 사용해도 좋고, 2종류 이상을 조합시켜도 좋다.
- [0289] (열중합 금지제)
- [0290] 또한, 본 발명의 착색 경화성 조성물에 있어서는 일본 특허공개 2004-295116호 공보의 단락 [0078]에 기재된 중감제나 광안정제, 동 공보의 단락 [0081]에 기재된 열중합 방지제를 함유할 수 있다.
- [0291] 즉, 본 발명의 착색 경화성 조성물에 있어서는 착색 경화성 조성물의 제조 중 또는 보존 중에 있어서 중합성 화

합물의 불필요한 열중합을 저지하기 위해서 소량의 열중합 금지제를 첨가하는 것이 바람직하다.

- [0292] 본 발명에 사용할 수 있는 열중합 금지제로서는 하이드로퀴논, p-메톡시페놀, 디-t-부틸-p-크레졸, 피로갈롤, t-부틸카테콜, 벤조퀴논, 4,4'-티오비스(3-메틸-6-t-부틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-t-부틸페놀), N-니트로소페닐히드록시아민 제 1 세륨염 등을 들 수 있다.
- [0293] 열중합 금지제의 첨가량은 착색 경화성 조성물의 질량에 대해서 약 0.01질량%~약 5질량%가 바람직하다.
- [0294] (현상 촉진제)
- [0295] 또한, 비노광 영역의 알칼리 용해성을 촉진하여 착색 경화성 조성물의 현상성의 더욱 향상을 꾀할 경우에는 상기 조성물에 분자량 1000 이하의 유기 카르복실산, 분자량 300 이상 5,000 이하의 글리세롤 프로폭실레이트(예를 들면, 글리세롤프로폭실레이트(Mw 1500), 글리세롤 프로폭실레이트(Mw 1000), 글리세롤 프로폭실레이트(Mw 750), 글리세롤 프로폭실레이트(Mw 4100) 등)를 첨가해도 좋다.
- [0296] 상기 분자량 1000 이하의 유기 카르복실산으로서는, 예를 들면 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산, 피발산, 카프로산, 디에틸아세트산, 에난트산, 카프틸산 등의 지방족 모노카르복실산; 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수메르산, 아젤라산, 세박산, 브라실산, 메틸말론산, 에틸말론산, 디메틸말론산, 메틸숙신산, 테트라메틸숙신산, 시트라콘산 등의 지방족 디카르복실산; 트리카르발릴산, 아코니트산, 캄포론산 등의 지방족 트리카르복실산; 벤조산, 톨루일산, 쿠민산, 헤멜리트산, 메시틸렌산 등의 방향족 모노카르복실산; 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 트리멜리트산, 트리메신산, 멜로판산, 피로멜리트산 등의 방향족 폴리카르복실산; 페닐아세트산, 히드로아트로프산, 히드로신남산, 만틸산, 페닐숙신산, 아트로프산, 신남산, 신남산 메틸, 신남산 벤질, 신나밀리덴아세트산, 쿠마르산, 움벨산 등의 기타 카르복실산을 들 수 있다.
- [0297] [착색 열경화성 조성물의 조제방법]
- [0298] 본 발명의 착색 열경화성 조성물은 상술한 필수성분과, 필요에 따라서 임의 성분을 혼합함으로써 조제된다.
- [0299] 또한, 착색 경화성 조성물의 조제에 있어서는 착색 경화성 조성물을 구성하는 각 성분을 일괄 배합해도 좋고, 각 성분을 용제에 용해·분산한 후에 축차 배합해도 좋다. 또한, 배합할 때의 투입 순서나 작업 조건은 특별히 제약받지 않는다. 예를 들면, 전 성분을 동시에 용제에 용해·분산시켜서 조성물을 조제해도 좋고, 필요에 따라서는 각 성분을 적당히 2개 이상의 용액·분산액으로서 두고, 사용시(도포시)에 이들을 혼합해서 조성물로서 조제해도 좋다.
- [0300] 상기한 바와 같이 해서 조제된 착색 경화성 조성물은 바람직하게는 구경 0.01 $\mu\text{m}$ ~3.0 $\mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는 구경 0.05 $\mu\text{m}$ ~0.5 $\mu\text{m}$  정도의 PP(폴리프로필렌)·PE(폴리에틸렌)·나일론 등의 재질의 필터 등을 사용해서 여과 분별한 후 사용에 제공할 수 있다.
- [0301] 본 발명의 착색 경화성 조성물은 보존 안정성이 우수하고, 또한 내광성이 우수한 착색 경화막을 형성할 수 있기 때문에 액정표시장치, 유기 EL 표시장치 등의 표시장치나 고체촬상소자(예를 들면, CCD, CMOS 등)에 사용되는 컬러필터 등의 착색 화소 형성용으로서, 또한 인쇄 잉크, 잉크젯 잉크, 및 도료 등의 제작 용도로서 적합하게 사용할 수 있다. 특히, CCD 및 CMOS 등의 고체촬상소자용 착색 화소 형성용으로서 적합하게 사용할 수 있다.
- [0302] <<컬러필터 및 그 제조방법>>
- [0303] 다음에, 본 발명의 착색 경화성 조성물을 사용해서 컬러필터를 제조하는 방법(본 발명의 컬러필터의 제조방법)에 대해서 설명한다.
- [0304] 본 발명의 컬러필터의 제조방법은 지지체 상에 본 발명의 착색 경화성 조성물을 도포해서 착색 경화성 조성물층을 형성하는 공정(A)과, 공정(A)에서 형성된 착색 경화성 조성물층을 마스크를 통해서 노광한 후 현상해서 착색 패턴을 형성하는 공정(B)을 포함한다.
- [0305] 또한, 본 발명의 컬러필터의 제조방법에서는 특히 공정(B)에서 형성된 착색 패턴에 대해서 자외선을 조사하는 공정(C)과, 공정(C)에서 자외선을 조사한 착색 패턴에 대해서 가열 처리를 행하는 공정(D)을 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [0306] 이하, 본 발명의 컬러필터의 제조방법에 대해서 보다 구체적으로 설명한다.
- [0307] -공정(A)-
- [0308] 본 발명의 컬러필터의 제조방법에서는 우선 지지체 상에 상술한 본 발명의 착색 경화성 조성물을 회전 도포, 유

연 도포, 롤 도포 등의 도포방법에 의해 도포 하여 착색 경화성 조성물층을 형성하고, 그 후 필요에 따라서 예 비경화(프리베이킹)를 행하여 상기 착색 경화성 조성물층을 건조시킨다.

- [0309] 본 발명의 컬러필터의 제조방법에 사용되는 지지체로서는, 예를 들면 액정 표시장치 등에 사용되는 소다 유리, 무알칼리 유리, 붕규산 유리(파이렉스(등록상표) 유리), 석영 유리, 및 이들에 투명 도전막을 부착한 것이나, 고체촬상소자 등에 사용되는 광전 변환 소자 기관, 예를 들면 실리콘 기관 등이나 상보성 금속 산화막 반도체(CMOS) 기관 등을 들 수 있다. 이들 기관은 각 화소를 격리하는 블랙 스트라이프가 형성되어 있는 경우도 있다. 또한, 이들 지지체 상에는 필요에 따라 상부층과의 밀착 개량, 물질의 확산 방지 또는 표면의 평탄화를 위해서 프라이머층을 형성해도 좋다.
- [0310] 본 발명의 착색 경화성 조성물을 직접 또는 다른 층을 개재해서 기관에 회전 도포, 슬릿 도포, 유연 도포, 롤 도포, 바 도포, 잉크젯 등의 도포방법에 의해 도포하여 착색 경화성 조성물의 도포막을 형성할 수 있다.
- [0311] 또한, 착색 경화성 조성물을 지지체 상에 회전 도포할 때에는 액의 적하량을 저감시키기 위해서 착색 경화성 조성물의 적하에 앞서서 적당한 유기용제를 적하, 회전시킴으로써 착색 경화성 조성물의 지지체로의 용합을 좋게 할 수 있다.
- [0312] 상기 프리베이킹의 조건으로서의 핫플레이트나 오븐을 사용하여 70℃~130℃에서 0.5분간~15분간 정도 가열하는 조건을 들 수 있다.
- [0313] 또한, 착색 경화성 조성물에 의해 형성되는 착색 경화성 조성물층의 두께는 목적에 따라서 적당히 선택되지만, 일반적으로 고체촬상소자용 컬러필터 등에 있어서는 0.2 $\mu$ m~5.0 $\mu$ m인 것이 바람직하고, 0.3 $\mu$ m~2.5 $\mu$ m인 것이 더욱 바람직하고, 0.3 $\mu$ m~1.5 $\mu$ m 가장 바람직하다. 또한, 액정표시장치용 컬러필터 등에 있어서는 0.2 $\mu$ m~5.0 $\mu$ m인 것이 바람직하고, 1.0 $\mu$ m~4.0 $\mu$ m인 것이 더욱 바람직하고, 1.5 $\mu$ m~3.5 $\mu$ m이 가장 바람직하다.
- [0314] 또한, 여기에서 말하는 착색 경화성 조성물층의 두께는 프리베이킹 후의 막두께이다.
- [0315] -공정(B)-
- [0316] 이어서, 본 발명의 컬러필터의 제조방법에서는 지지체 상에 형성된 착색 경화성 조성물층에는 마스크를 통한 노광이 행해진다.
- [0317] 이 노광에 적용할 수 있는 광 또는 방사선으로서의 g선, h선, i선, KrF광, ArF광이 바람직하고, 특히 i선이 바람직하다. 조사광에 i선을 사용할 경우, 100mJ/cm<sup>2</sup>~10000mJ/cm<sup>2</sup>의 노광량으로 조사하는 것이 바람직하다.
- [0318] 또한, 기타 노광 광선으로서의 초고압, 고압, 중압, 저압의 각 수은등, 케미컬램프, 카본아크등, 크세논등, 메탈할라이드등, 가시선 및 자외선의 각종 레이저광원, 형광등, 텅스텐등, 태양광 등도 사용할 수 있다.
- [0319] (레이저광원을 사용한 노광 공정)
- [0320] 본 발명에 있어서의 레이저 광원을 사용한 노광 방식에서는 광원으로서 자외광 레이저를 사용한다. 레이저는 영어의 Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation(유도 방출에 의해 광의 증폭)의 머리 문자이다. 반전 분포를 가진 물질 중에서 일어나는 유도 방출의 현상을 이용하여 광파의 증폭, 발전에 의해 간섭성과 지향성이 한층 강한 단색광을 만들어 내는 발진기 및 증폭기, 여기매체로서 결정, 유리, 액체, 색소, 기체 등이 있고, 이들 매질로부터 고체 레이저, 액체 레이저, 기체 레이저, 반도체 레이저 등의 공지의 자외광에 발진 파장을 갖는 레이저를 사용할 수 있다. 그 중에서도, 레이저의 출력 및 발진 파장의 관점에서 고체 레이저, 가스 레이저가 바람직하다.
- [0321] 본 발명에 사용할 수 있는 파장으로서의 300nm~380nm 범위의 파장 범위의 자외광 레이저가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 300nm~360nm의 범위의 파장인 자외광 레이저가 레지스트의 감광 파장에 일치한다고 하는 점에서 바람직하다.
- [0322] 구체적으로는 특히 출력이 크고, 비교적 저렴한 고체 레이저의 Nd:YAG 레이저의 제 3 고조파(355nm)나 엑시머 레이저의 XeCl(308nm), XeF(353nm)를 적합하게 사용할 수 있다.
- [0323] 피노광물(패턴)의 노광량으로서의 1mJ/cm<sup>2</sup>~100mJ/cm<sup>2</sup>의 범위이며, 1mJ/cm<sup>2</sup>~50mJ/cm<sup>2</sup>의 범위가 보다 바람직하다. 노광량이 이 범위이면 패턴 형성의 생산성의 점에서 바람직하다.
- [0324] 본 발명에 사용가능한 노광장치로서는 특별히 제한은 없지만 시판되어 있는 것으로서는 Callisto(V Technology Co., Ltd. 제품)나 EGIS(V Technology Co., Ltd. 제품)나 DF2200G(Dainippon Screen Mfg. Co., Ltd. 제품) 등

이 사용가능하다. 또한 상기 이외의 장치도 적합하게 사용된다.

- [0325] 또한, 발광 다이오드(LED) 및 레이저 다이오드(LD)를 활성 방사선원으로 사용하는 것이 가능하다. 특히, 자외선원을 필요로 하는 경우, 자외 LED 및 자외 LD를 사용할 수 있다. 예를 들면, Nichia Corporation은 주방출 스펙트럼이 365nm과 420nm 사이의 파장을 갖는 자색 LED를 시판하고 있다. 더욱 한층 짧은 파장이 필요로 될 경우, 미국 특허번호 제6,084,250호 명세서는 300nm과 370nm 사이에 센터링된 활성방사선을 방출할 수 있는 LED를 개시하고 있다. 또한, 다른 자외 LED도 입수가 가능하고, 다른 자외선 대역의 방사를 조사할 수 있다. 본 발명에서 특히 바람직한 활성 방사선원은 UV-LED이며, 특히 바람직하게는 340~370nm에 피크 파장을 갖는 UV-LED이다.
- [0326] 자외광 레이저는 평행도가 양호하므로 노광시에 마스크를 사용하지 않아도 패턴 노광을 할 수 있다. 그러나, 마스크를 사용해서 패턴을 노광했을 경우, 패턴의 직선성이 더욱 높아지므로 보다 바람직하다.
- [0327] 또한, 노광한 착색 경화성 조성물층은 다음 현상 처리전에 핫플레이트나 오븐을 사용하여 70℃~180℃에서 0.5분간~15분간 정도 가열할 수 있다.
- [0328] 또한, 노광은 착색 경화성 조성물층 중의 색재의 산화 퇴색을 억제하기 위해서 챔버 내에 질소 가스를 흘려보내면서 행할 수 있다.
- [0329] 이어서, 노광 후의 착색 경화성 조성물층에 대해서 현상액으로 현상을 행한다. 이것에 의해, 네거티브형 또는 포지티브형의 착색 패턴(레지스트 패턴)을 형성할 수 있다.
- [0330] 현상액은 착색 경화성 조성물층의 미경화부(미노광부)를 용해하고, 경화부(노광부)를 용해하지 않는 것이면 각종 유기용제의 조합이나 알칼리성 수용액을 사용할 수 있다. 현상액이 알칼리성 수용액일 경우, 알칼리 농도가 바람직하게는 pH 11~13, 더욱 바람직하게는 pH 11.5~12.5가 되도록 조정하는 것이 좋다.
- [0331] 상기 알칼리성 수용액으로서는, 예를 들면 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 탄산 나트륨, 탄산 수소 나트륨, 규산 나트륨, 메타규산 나트륨, 암모니아수, 에틸아민, 디에틸아민, 디메틸에탄올아민, 테트라메틸암모늄 히드록시드, 테트라에틸암모늄 히드록시드, 콜린, 피롤, 피페리딘, 1,8-디아자비시클로-[5,4,0]-7-운데센 등의 알칼리성 수용액을 들 수 있다.
- [0332] 특히, 테트라에틸암모늄 히드록시드를 농도가 0.001질량%~10질량%, 바람직하게는 0.01질량%~5질량%가 되도록 조정한 알칼리성 수용액을 현상액으로서 사용할 수 있다.
- [0333] 현상 시간은 30초~300초가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 30초~120초이다. 현상 온도는 20℃~40℃가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 23℃이다.
- [0334] 현상은 패들 방식, 샤워 방식, 스프레이 방식 등으로 행할 수 있다.
- [0335] 또한, 알칼리성 수용액을 사용해서 현상한 후에는 물로 세정하는 것이 바람직하다. 세정 방식도 목적에 따라서 적당히 선택되지만, 실리콘 웨이퍼 기판 등의 지지체를 회전수 10rpm~500rpm으로 회전시키면서, 그 회전 중심의 상방으로부터 순수를 분출 노즐로부터 샤워상으로 공급해서 린스 처리를 행할 수 있다.
- [0336] 그 후, 본 발명의 컬러필터의 제조방법에서는 필요에 따라서 현상에 의해 형성된 착색 패턴에 대해서 후가열 및/또는 후노광을 행하여 착색 패턴의 경화를 촉진시킬 수도 있다.
- [0337] -공정(C)-
- [0338] 특히, 본 발명의 컬러필터의 제조방법에서는 본 발명의 착색 경화성 조성물로 형성된 착색 패턴(화소)에 대해서 자외선 조사에 의한 후노광을 행함으로써 인접하는 화소나 적층된 상하층으로의 색 이동을 효과적으로 억제할 수 있다. 이 색이동은 본 발명의 착색 경화성 조성물과 같이 색재로서 특정 착체와 같은 염료를 사용했을 경우에 발생하는 특유의 문제이며, 이 색이동은 이하와 같은 자외선 조사에 의한 후노광에 의해 저감시킬 수 있다.
- [0339] (자외선 조사에 의한 후노광)
- [0340] 자외선 조사에 의한 후노광에서는 상술한 바와 같이 하여 현상 처리를 행한 후의 착색 패턴에 현상 전의 노광 처리에 있어서의 노광량 [mJ/cm<sup>2</sup>]의 10배 이상의 조사 광량[mJ/cm<sup>2</sup>]의 자외광(UV광)을 조사하는 것이 바람직하다.
- [0341] 또한, 현상 처리와 후술하는 공정(D)에 의한 가열 처리 사이에 현상 후의 착색 패턴에 자외광(UV광)을 소정 시간 조사함으로써 후에 가열했을 때에 색 이동하는 것을 효과적으로 방지할 수 있어 내광성이 향상된다.

- [0342] 자외광을 조사하는 광원으로서, 예를 들면 초고압 수은등, 고압 수은등, 저압 수은등, DEEP UV 램프 등을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 조사되는 자외광 중에 275nm 이하의 파장광을 포함하고, 또한 275nm 이하의 파장광의 조사 조도[mW/cm<sup>2</sup>]가 자외광 중의 전 파장광의 적분 조사 조도에 대해서 5% 이상인 광을 조사할 수 있는 것이 바람직하다. 자외광 중의 275nm 이하의 파장광의 조사 조도를 5% 이상으로 함으로써 인접하는 화소 간이나 상하층으로의 색 이동의 억제 효과 및 내광성의 향상 효과를 보다 높일 수 있다.
- [0343] 이 점에서, 자외선 조사에 의한 후노광은 상술한 공정(B)에 있어서의 노광에 사용되는 i선 등의 휘선 등의 광원과 다른 광원, 구체적으로는 고압 수은등, 저압 수은등 등을 사용해서 행하는 것이 바람직하다. 그 중에서도, 상기와 마찬가지로, 275nm 이하의 파장광의 조사 조도[mW/cm<sup>2</sup>]는 자외광 중의 전 파장광의 적분 조사 조도에 대해서 7% 이상이 바람직하다. 또한, 275nm 이하의 파장광의 조사 조도의 상한은 25% 이하가 바람직하다.
- [0344] 또한, 적분 조사 조도란 분광 파장마다의 조도(단위면적을 단위시간에 통과하는 방사 에너지; [mW/m<sup>2</sup>])를 세로축으로 하고, 광의 파장[nm]을 가로축으로 한 곡선을 그렸을 경우에 조사광에 포함되는 각 파장광의 조도의 합(면적)을 말한다.
- [0345] 자외광의 조사는 상술한 공정(B)에 있어서의 노광시의 노광량의 10배 이상의 조사 광량[mJ/cm<sup>2</sup>]으로 하여 행하는 것이 바람직하다. 본 공정(C)에서의 조사 광량이 상술한 공정(B)에 있어서의 노광시의 노광량의 10배 미만이면 인접하는 화소 간이나 상하층 간에 있어서의 색 이동을 방지할 수 없고, 또한 내광성도 악화되는 경우가 있다.
- [0346] 그 중에서도, 자외광의 조사 광량은 상술한 공정(B)에 있어서의 노광시의 노광량의 12배 이상 200배 이하가 바람직하고, 15배 이상 100배 이하가 보다 바람직하다.
- [0347] 이 경우, 조사되는 자외광에 있어서의 적분 조사 조도가 200mW/cm<sup>2</sup> 이상인 것이 바람직하다. 적분 조사 조도가 200mW/cm<sup>2</sup> 이상이면 인접하는 화소간이나 상하층으로의 색 이동의 억제 효과 및 내광성의 향상 효과를 보다 효과적으로 높일 수 있다. 그 중에서도, 250mW/cm<sup>2</sup>~2000mW/cm<sup>2</sup>가 바람직하고, 300mW/cm<sup>2</sup>~1000mW/cm<sup>2</sup>가 보다 바람직하다.
- [0348] -공정(D)-
- [0349] 상술한 바와 같은 자외선 조사에 의한 후노광이 행해진 착색 패턴에 대해서는 가열 처리를 행하는 것이 바람직하다. 형성된 착색 패턴을 가열(소위, 포스트베이킹)함으로써 착색 패턴을 더욱 경화시킬 수 있다.
- [0350] 이 가열 처리는, 예를 들면 핫플레이트, 각종 히터, 오븐 등에 의해 행할 수 있다.
- [0351] 가열 처리 시의 온도로서는 100℃~300℃인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 150℃~250℃이다. 또한, 가열 시간은 30초~30000초가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 60초~1000초이다.
- [0352] 본 발명의 컬러필터의 제조방법에 있어서는 상술한 공정(C)과 같은 자외선 조사에 의한 후노광 대신에 g선, h선, i선, KrF, ArF, 전자선, X선 등에 의한 후노광을 행해도 좋다.
- [0353] 이들 수단에 의한 후노광의 경우에는 조사 시간으로서는 10초~180초, 바람직하게는 20초~120초, 더욱 바람직하게는 30초~60초이다.
- [0354] 또한, 본 발명의 컬러필터의 제조방법에 있어서는 상술한 공정(C)과 같은 자외선 조사에 의한 후노광을 행하지 않고, 상술한 공정(D)과 같은 후노광만을 행해도 좋다.
- [0355] 또한, 후노광과 후가열은 어느 것을 먼저 행해도 좋지만, 후가열에 앞서 후노광을 실시하는 것이 바람직하다. 후노광에 의해 경화를 촉진시킴으로써 후가열 과정에서 보여지는 착색 패턴의 열 처짐(직사각형 패턴의 구형화)이나 엣지 헤밍(패턴 하층부의 리플로우화)에 의한 형상의 변형을 억제하기 때문이다.
- [0356] 이렇게 하여 얻어진 착색 패턴이 컬러필터에 있어서의 화소를 구성하게 된다.
- [0357] 복수의 색상의 화소를 갖는 컬러필터의 제작에 있어서는 상술한 공정(A), 공정(B), 더욱 필요에 따라서 공정(C)이나 공정(D)을 소망한 색수에 맞춰서 반복하면 좋다.
- [0358] 또한, 단색의 착색 경화성 조성물층의 형성, 노광, 현상이 종료될 때마다(1색마다), 상술한 공정(C) 및/또는 공정(D)을 행해도 좋고, 소망한 색수의 모든 착색 경화성 조성물층의 형성, 노광, 현상이 종료된 후에 일괄해서 상술한 공정(C) 및/또는 공정(D)을 행해도 좋다.
- [0359] 본 발명의 컬러필터의 제조방법에 의해 얻어진 컬러필터(본 발명의 컬러필터)는 본 발명의 착색 경화성 조성물

을 사용하고 있기 때문에 내광성이 우수한 것으로 된다.

- [0360] 그 때문에, 본 발명의 컬러필터는 액정표시장치나 CCD 이미지 센서, CMOS 이미지 센서 등의 고체촬상소자 및 이것을 사용한 카메라 시스템에 사용할 수 있고, 그 중에서도 착색 패턴이 미소 사이즈이고 박막으로 형성되고, 또한 양호한 직사각형의 단면 프로파일이 요구되는 고체촬상소자의 용도, 특히 100만 화소를 초과하는 고해상도의 CCD 소자나 CMOS 등의 용도에 적합하다.
- [0361] <<고체촬상소자>>
- [0362] 본 발명의 고체촬상소자는 본 발명의 컬러필터를 구비한 것이다. 본 발명의 컬러필터는 높은 내광성을 갖는 것이며, 이 컬러필터를 구비한 고체촬상소자는 좋은 색재현성을 얻는 것이 가능해진다.
- [0363] 고체촬상소자의 구성으로서 본 발명의 컬러필터를 구비하고, 고체촬상소자로서 기능하는 구성이면 특별히 한정은 없지만, 예를 들면 다음과 같은 구성을 들 수 있다.
- [0364] 즉, 지지체 상에 CCD 이미지 센서(고체촬상소자)의 수광 지역을 구성하는 복수의 포토다이오드 및 폴리실리콘 등으로 이루어진 전송 전극을 갖고, 그 위에 본 발명의 컬러필터를 설치하고, 이어서 마이크로렌즈를 적층하는 구성이다.
- [0365] 또한, 본 발명의 컬러필터를 구비하는 카메라 시스템은 색재의 광퇴색성 관점에서 카메라 렌즈나 IR 커트막이 색선택 코팅된 커버 유리, 마이크로렌즈 등을 구비하고 있고, 그 재료의 광학특성은 400nm 이하의 UV광의 일부 또는 전부를 흡수하는 것이 바람직하다. 또한, 카메라 시스템의 구조로서는 색재의 산화 퇴색을 억제하기 위해서 컬러필터로의 산소투과성이 저감되는 구조로 되어 있는 것이 바람직하고, 예를 들면 카메라 시스템의 일부 또는 전체가 질소 가스로 밀봉되어 있는 것이 바람직하다.
- [0366] <액정표시장치, 유기 EL 표시장치 등의 표시장치>
- [0367] 본 발명의 액정표시장치, 유기 EL 표시장치 등의 표시장치는 본 발명의 컬러필터를 구비한 것이다.
- [0368] 본 발명의 표시장치로서 구체적으로는 액정 디스플레이(액정표시장치; LCD), 유기 EL 디스플레이(유기 EL 표시장치), 액정 프로젝터, 게임기용 표시장치, 휴대전화 등의 휴대 단말용 표시장치, 디지털 카메라용 표시장치, 자동차 네비게이션용 표시장치 등의 표시장치, 특히 컬러 표시장치가 적합하다.
- [0369] 표시장치의 정의나 각 표시장치의 설명은, 예를 들면 「전자 디스플레이 디바이스(사사키 테루오 저, Kogyo Chosakai Publishing, Inc. 1990년 발행)」, 「디스플레이 디바이스(이부키 수미야키 저, Sangyo-Tosho 1989년 발행)」 등에 기재되어 있다. 또한, 액정표시장치에 대해서는, 예를 들면 「차세대 액정 디스플레이 기술(우치다 타츠오 편집, Kogyo Chosakai Publishing, Inc. 1994년 발행)」에 기재되어 있다. 본 발명을 적용할 수 있는 액정표시장치에 특별히 제한은 없고, 예를 들면 상기 「차세대 액정 디스플레이 기술」에 기재되어 있는 각종 방식의 액정표시장치에 적용할 수 있다.
- [0370] 본 발명의 컬러필터는 그 중에서도 특히 컬러 TFT 방식의 액정표시장치에 대해서 유효하다. 컬러 TFT 방식의 액정표시장치에 대해서는, 예를 들면 「컬러 TFT 액정 디스플레이(Kyoritsu Shuppan Co., Ltd. 1996년 발행)」에 기재되어 있다. 또한, 본 발명은 IPS 등의 횡전계 구동 방식, MVA 등의 화소 분할 방식 등의 시야각이 확대된 액정표시장치나, STN, TN, VA, OCS, FFS 및 R-OCB 등에도 적용할 수 있다.
- [0371] 또한, 본 발명의 컬러필터는 밝고 고정밀한 COA(Color-filter On Array) 방식에도 제공하는 것이 가능하다. COA 방식의 액정표시장치에 있어서는 컬러필터층에 대한 요구 특성은 상술한 바와 같은 통상의 요구 특성 이외에, 층간 절연막에 대한 요구 특성, 즉 저유전율 및 박리액 내성이 필요하다. 본 발명의 컬러필터는 자외광 레이저에 의한 노광방법에 추가하여 본 발명이 규정하는 화소의 색상이나 막두께를 선택함으로써 노광광인 자외광 레이저의 투과성을 높인다고 생각된다. 이것에 의해, 착색 화소의 경화성이 향상되고, 결락이나 박리, 미스디렉션(misdirection)이 없는 화소를 형성할 수 있으므로, TFT 기관 상에 직접 또는 간접적으로 형성한 착색층의 특히 박리액 내성이 향상되어 COA 방식의 액정표시장치에 유용하다. 저유전율의 요구 특성을 만족하기 위해서는 컬러필터층 상에 수지 피막을 형성해도 좋다.
- [0372] 또한 COA 방식에 의해 형성되는 착색층에는 착색층 상에 배치되는 ITO 전극과 착색층의 하방의 구동용 기관의 단자를 도통시키기 위해서 한 변의 길이가 1~15 $\mu$ m 정도인 직사각형의 스루홀 또는 그자형의 오목부 등의 도통로를 형성할 필요가 있고, 도통로의 치수(즉, 한 변의 길이)를 특히 5 $\mu$ m 이하로 하는 것이 바람직하지만, 본 발명을 사용함으로써 5 $\mu$ m 이하의 도통로를 형성하는 것도 가능하다.

- [0373] 이들 화상 표시방식에 대해서는, 예를 들면 「EL, PDP, LCD 디스플레이-기술과 시장의 최신 동향-(Research Study Division, Toray Research Center, Inc. 2001년 발행)」의 43페이지 등에 기재되어 있다.
- [0374] 본 발명의 액정표시장치는 본 발명의 컬러필터 이외에 전극기관, 편광 필름, 위상차 필름, 백라이트, 스페이서, 시야각 보강 필름 등 다양한 부재로 구성된다. 본 발명의 컬러필터는 이들 공지의 부재로 구성되는 액정표시장치에 적용할 수 있다.
- [0375] 이들 부재에 대해서는, 예를 들면 「'94 액정 디스플레이 주변 재료·케미컬의 시장(시마 켄타로, CMC Publishing Co., Ltd. 1994년 발행)」, 「2003 액정관련 시장의 현상과 장래 전망(하권)(오모테 료키치, Fuji Chimera Research Institute Inc. 2003년 발행)」에 기재되어 있다.
- [0376] 백라이트에 관해서는 SID meeting Digest 1380(2005)(A. Konno et al)이나 월간 디스플레이 2005년 12월호의 18~24페이지(시마 야스히로), 동 25~30페이지(야기 타카아키) 등에 기재되어 있다.
- [0377] 본 발명의 컬러필터를 액정표시장치에 사용하면, 종래 공지의 냉음극관의 삼파장관과 조합했을 때에 높은 콘트라스트를 실현할 수 있지만, 또한 적색, 녹색, 청색의 LED 광원(RGB-LED)을 백라이트로 함으로써 휘도가 높고 또한 색순도가 높은 색재현성이 양호한 액정표시장치를 제공할 수 있다.
- [0378] 또한, 유기 EL 표시장치에 사용하면 높은 콘트라스트를 실현하는 동시에 휘도가 높고, 또한 색순도가 높고 색재현성이 양호한 유기 EL 표시장치를 제공할 수 있다.
- [0379] **실시예**
- [0380] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 그 주지를 초과하지 않는 한 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다. 또한, 특히 단정하지 않는 한 「부」, 「%」는 모두 질량 기준이다.
- [0381] (실시예 1)
- [0382] -1. 착색 경화성 조성물의 조제-
- [0383] 하기 각 성분을 혼합해서 분산, 용해하고, 여과하여 착색 경화성 조성물 1을 얻었다.
- [0384] · (A-2) 피그먼트 블루 15:6 분산액 17.04부
- [0385] (고형분 농도 17.70%, 안료 농도 11.80%)
- [0386] · (A-1) 특정 착체(예시 화합물 Ia-5) 0.84부
- [0387] · (D) 광중합개시제(하기 구조의 개시제 1) 0.27부
- [0388] · (C) 중합성 화합물(모노머 A) 0.20부
- [0389] · (C) 중합성 화합물(모노머 F) 0.64부
- [0390] · 알칼리 가용성 바인더: 메타크릴산 벤질/메타크릴산의 공중합체 20% 시클로헥사논 용액(몰비=70:30, 중량 평균 분자량 30000, 이후 「수지A」라고 칭함)
- [0391] 0.10부
- [0392] · (E) 용제: 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트(이하, 「PGMEA」라고 칭함) 10.25부
- [0393] 또한, 상기에서 사용한 피그먼트 블루 15:6 분산액은 이하의 처방의 조성물을 0.5mm 지름의 지르코니아 비즈를 사용하여 분산기(상품명: DISPERMAT, GETZMANN 제품)에서 2시간 분산 처리를 실시해서 얻었다.
- [0394] · 착색제: 피그먼트 블루 15:6 59.00부
- [0395] · 수지 용액(벤질메타크릴레이트/메타크릴산 공중합체, 몰비: 80/20, Mw:10000, 수지 고형분 농도: 30%, 용제: PGMEA 70%) 19.65부
- [0396] · 용제: PGMEA 342.7부
- [0397] · 분산제: BYK-161(BYK 제품) 30% 용액(용제: PGMEA, 아세트산 부틸)
- [0398] 78.65부

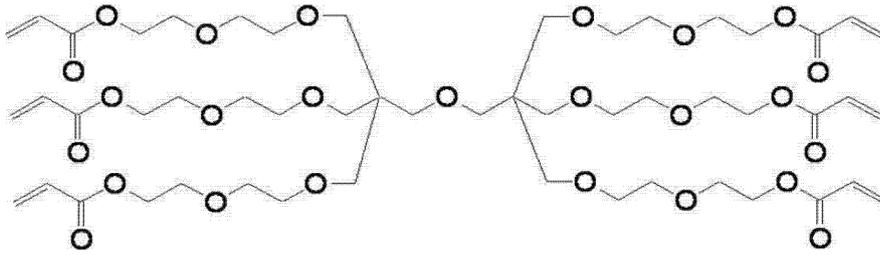
- [0399] (착색 경화성 조성물 2~10의 조제)
- [0400] 착색 경화성 조성물 1의 조제에 있어서, 표 1과 같이 안료 분산액, 특정 착체, 광중합개시제, 중합성 화합물, 폴리머 및 용제의 종류와 양을 각각 변경하고, 그 이외는 실시예 1의 착색 경화성 조성물의 조제와 같이 하여 착색 경화성 조성물 2~10을 조제했다.
- [0401] 또한, 표 1에서 중합성 화합물이 2종 기재되어 있는 실시예, 참고예는 2종을 병용한 것을 나타낸다. 또한, ( ) 안은 사용량이며 질량 환산이다.
- [0402] 또한, 「수지 A」는 실시예 1에 있어서의 알칼리 가용성 바인더를 나타내고, 「CyH」는 시클로헥사논이다.

표 1

	안료 분산액	특정 착체	광중합 개시제	중합성 화합물	폴리머	용제
착색 경화성 조성물 1	PB15:6 (17.04)	Ⅱa-5 (0.84)	개시제 1 (0.27)	모노머 A (0.20) 모노머 F (0.64)	수지 A (0.10)	PGMEA (10.25)
착색 경화성 조성물 2	PB15:6 (17.04)	Ⅲ-3 (0.84)	개시제 1 (0.27)	모노머 B (0.40) 모노머 F (0.44)	-	PGMEA (10.25)
착색 경화성 조성물 3	PB15:6 (17.04)	Ⅲ-5 (0.84)	개시제 1 (0.15) 개시제 2 (0.12)	모노머 C (0.40) 모노머 F (0.44)	-	PGMEA (6.25) CyH(4.00)
착색 경화성 조성물 4	PB15:6 (17.04)	Ⅲ-A (0.84)	개시제 2 (0.27)	모노머 D (0.50) 모노머 F (0.34)	-	PGMEA (6.25) 2-헵타논 (4.00)
착색 경화성 조성물 5	PB15:6 (17.04)	Ⅲ-45 (0.84)	개시제 3 (0.27)	모노머 E (0.84)	-	PGMEA (10.25)
착색 경화성 조성물 6	PB15:6 (17.04)	Ⅲ-A (0.84)	개시제 2 (0.27)	모노머 C (0.84)	-	PGMEA (10.25)
착색 경화성 조성물 7	PB15:6 (17.04)	Ⅲ-65 (0.84)	개시제 1 (0.27)	모노머 E (0.50) 모노머 F (0.34)	수지 A (0.10)	PGMEA (10.25)
착색 경화성 조성물 8	PB15:6 (17.04)	Ⅲ-68 (0.84)	개시제 1 (0.27)	모노머 D (0.84)	-	PGMEA (10.25)
착색 경화성 조성물 9	PB15 (17.04)	Ⅲ-B (0.84)	개시제 2 (0.27)	모노머 E (0.30) 모노머 F (0.54)	-	PGMEA (10.25)
착색 경화성 조성물 10	PB15:3 (17.04)	Ⅲ-47 (0.84)	개시제 3 (0.27)	모노머 E (0.20) 모노머 F (0.64)	-	PGMEA (10.25)

- [0403]
- [0404] 착색 경화성 조성물 1의 조제, 및 표 1에서 사용한 중합성 화합물, 광중합개시제의 개시제 1~3은 아래와 같다. 모노머 A~D 및 F는 본 발명에 있어서의 중합성 화합물이지만, 모노머 D는 본 발명에 있어서의 중합성 화합물과는 다르다.
- [0405] 중합성 화합물:
- [0406] 모노머 A: 에톡시화 이소시아누르산 트리아크릴레이트
- [0407] 모노머 B: 펜타에리스리톨 트리아크릴레이트
- [0408] 모노머 C: 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트

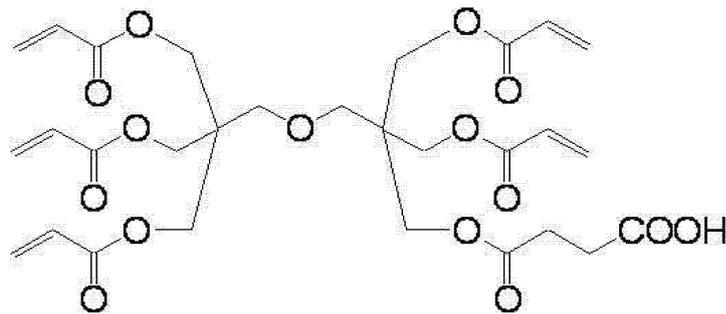
[0409] 모노머 D: 하기 구조



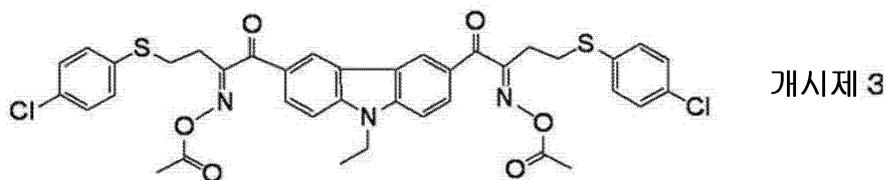
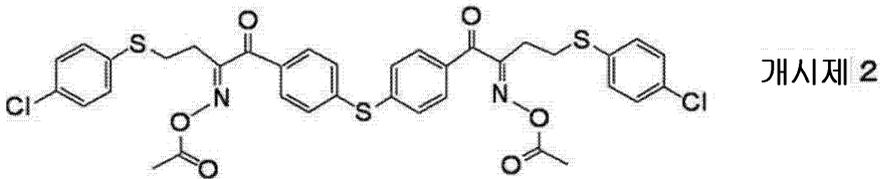
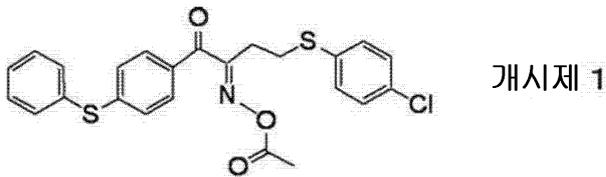
[0410]

[0411] 모노머 E: 디펜타에리스리톨 헥사아크릴레이트

[0412] 모노머 F: 하기 구조



[0413]



[0414]

[0415] 또한, 표 1중 안료 분산액의 칸의 「PB15:6」은 상기 피그먼트 블루 15:6 분산액을 나타낸다. 또한, 「PB15」 및 「PB15:3」은 피그먼트 블루 15:6 분산액의 조제에 있어서 안료 피그먼트 블루 15:6 대신에 안료 PB15 및 안료 PB15:3을 각각 사용하고, 그 이외는 피그먼트 블루 15:6 분산액의 조제와 마찬가지로 해서 얻어진 안료 분산액이다.

[0416] (실시에 2~9, 참고예 1)

[0417] 실시예 2~9, 참고예 1로서 표 2에 나타내는 각 착색 경화성 조성물을 사용했다.

[0418] 실시예 1~9, 참고예 1에 있어서의 각 착색 경화성 조성물을 하기와 같이 내광성 및 현상 시간 의존성을 평가하고, 결과를 표 2에 나타냈다

- [0419] -단색의 컬러필터의 제작과 내광성 평가-
- [0420] 상기에서 얻어진 각 착색 경화성 조성물을 유리 기판 상에 건조 후의 막두께가 0.6 $\mu$ m가 되도록 스핀코터를 사용해서 도포하고, 100℃에서 120초간 프리베이킹 하여 내광성 평가용 단색의 컬러필터를 얻었다.
- [0421] 얻어진 내광성 평가용 단색 컬러필터에 대해서 크세논 램프를 10만lux에서 20시간 조사(200만lux·h 상당)했다. 크세논 램프 조사 전후에서의 단색 컬러필터의 색차( $\Delta E^*ab$ 값)를 측정하고, 내광성 지표로 했다. 또한,  $\Delta E^*ab$ 값이 작은 쪽이 내광성이 양호하고, 판단 기준은 아래와 같다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0422] ~판정 기준~
- [0423] ◎:  $\Delta E^*ab < 1$
- [0424] ○:  $1 \leq \Delta E^*ab < 3$
- [0425] △:  $3 \leq \Delta E^*ab \leq 10$
- [0426] ×:  $10 < \Delta E^*ab$
- [0427] -현상 시간 의존성 평가 -
- [0428] (1) 레지스트 용액 A(프라이머액)의 조제
- [0429] 하기 성분을 혼합해서 용해하여 레지스트 용액 A를 조제했다.
- [0430] · PGMEA 5.20부
- [0431] · CyH 52.60부
- [0432] · 바인더 30.50부
- [0433] (메타크릴산 벤질/메타크릴산/메타크릴산-2-히드록시에틸 공중합체, 몰비=60:20:20, 중량 평균 분자량 30200(폴리스티렌 환산), 41% 시클로헥산은 용액)
- [0434] · 디펜타에리스리톨 헥사아크릴레이트 10.20부
- [0435] · 중합 금지제 (p-메톡시페놀) 0.006부
- [0436] · 불소계 계면활성제(DIC Corporation 제품, F-475) 0.80부
- [0437] · 광중합개시제: 4-벤즈옥솔란-2,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진(Midori Kagaku Co., Ltd. 제품의 TAZ-107) 0.58부
- [0438] (2) 프라이머층을 가진 유리 기판의 제작
- [0439] 유리 기판(Corning Inc. 제품의 1737)을 0.5% NaOH수로 초음파 세정한 후, 수세, 탈수 베이킹(200℃/20분)을 행했다. 그 다음에, 상기 (1)에서 얻은 레지스트 용액 A를 세정한 유리 기판 상에 건조 후의 막두께가 2 $\mu$ m가 되도록 스핀코터를 사용해서 도포하고, 220℃에서 1시간 가열 건조하여 프라이머층을 가진 유리 기판을 제조했다.
- [0440] (3) 현상 시간 의존성 평가
- [0441] (2)에서 얻어진 프라이머층을 가진 실리콘 웨이퍼 기판의 프라이머층 상에 착색 경화성 조성물을 각각의 도포막의 건조 막두께가 0.7 $\mu$ m가 되도록 도포하여 광경화성 착색 경화성 조성물층을 형성했다. 그리고, 100℃의 핫플레이트를 사용해서 120초간 가열 처리(프리베이킹)를 행했다. 그 다음에, i선 스텝퍼 노광장치 FPA-3000i5+(Canon Inc. 제품)를 사용하여 365nm의 파장의 광을 패턴이 1.2 $\mu$ m×1.2 $\mu$ m인 아일랜드 패턴 마스크를 통해서 100mJ/cm<sup>2</sup>~2500mJ/cm<sup>2</sup>의 범위에서 노광량을 100mJ/cm<sup>2</sup>씩 변화시켜서 조사했다. 그 후, 도포막이 형성되어 있는 실리콘 웨이퍼 기판을 스핀·샤워 현상기(DW-30형; Chemitronics Co., Ltd. 제품)의 수평회전 테이블 상에 탑재하고, CD-2000(FUJIFILM Electronic Materials 제품)을 사용해서 23℃에서 30초간 및 120초간 패들 현상을 행하여 실리콘 웨이퍼 기판에 착색 패턴을 형성했다. 현상 시간 의존성을 하기 식에 의해 평가했다.
- [0442] 현상 시간 의존성(%)= |D120-D30| /D120 × 100
- [0443] D30: 30초간 현상을 행했을 경우에 1.2 $\mu$ m 패턴을 형성하는 노광량
- [0444] D120: 120초간 현상을 행했을 경우에 1.2 $\mu$ m 패턴을 형성하는 노광량

[0445] ~판정 기준~

[0446] ◎: 5% 미만

[0447] ○: 5% 이상 10% 미만

[0448] △: 10% 이상 15% 미만

[0449] ×: 15% 이상

표 2

	착색 경화성 조성물	내광성	현상 시간 의존성
실시에 1	착색 경화성 조성물 1	○	◎
실시에 2	착색 경화성 조성물 2	○	◎
실시에 3	착색 경화성 조성물 3	○	◎
실시에 4	착색 경화성 조성물 4	○	◎
실시에 5	착색 경화성 조성물 7	○	◎
실시에 6	착색 경화성 조성물 9	○	◎
실시에 7	착색 경화성 조성물 10	○	◎
실시에 8	착색 경화성 조성물 6	○	○
실시에 9	착색 경화성 조성물 8	○	○
참고예 1	착색 경화성 조성물 5	○	△

[0450]

[0451] 표 1 및 표 2의 결과로부터, 본 발명의 착색 경화성 조성물을 사용함으로써 현상 시간 의존성이 작고, 내광성이 양호한 컬러필터가 얻어진 것을 알 수 있다.